DIE TECHNIK

DER

ROSANILINFARBSTOFFE

VON

DR. OTTO MÜHLHÄUSER



Verlag der J. G. Cotta'schen Buchhandlung Nachfolger in Stuttgart.

Autenheimer, Fr., Aufgaben über mechanische Arbeit, für Gewerbeschulen und angehende Techniker elementar bearbeitet. Mit 26 in den Text gedruckten Holzschnitten. Geheftet . . . . Preis M. 1. 25.

Bach, C., Professor, Ingenieur, **Die Maschinen-Elemente.** Ihre Berechnung und Konstruktion mit Rücksicht auf die neueren Versuche. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten und 42 Tafeln lithographierter Zeichnungen in besonderem Atlas. Geheftet . . . . Preis M. 16. —

Bach, C., Professor, Ingenieur, **Die Konstruktion der Feuerspritzen.** Mit einem Anhange: Die allgemeinen Grundlagen für die Konstruktion der Kolbenpumpen. Mit 94 in den Text gedruckten Holzschnitten und 36 Tafeln Zeichnungen. Geheftet. Preis M. 16. —

Bauernfeind, Dr. Carl Max v., Elemente der Vermessungskunde. Ein Lehrbuch ... den Text gedruck ... s M. 18. —

Bauernf ... **baukunde.** Mit erl ... positionen zu Ent ... rauenholz und G. ... München. Kartoni ... M. 30. —

Bauernf ... **isenbahn-Baukun** ... hung und Transpo ... M. 13. —

Bauernfeind, Dr. Carl Max v., Vorlegeblätter zur Wasserbaukunde. Mit erläuterndem Texte. Geheftet . . . . Preis M. 13. —

Bernoullis Dampfmaschinenlehre. 6. Auflage, umgearbeitet und vermehrt von Friedrich Autenheimer. Mit 320 in den Text gedruckten Holzschnitten und 2 Kupfertafeln. Geheftet . . . . Preis M. 11. —

Bernoullis Vademecum des Mechanikers, oder praktisches Handbuch für Mechaniker, Techniker, Gewerbsleute und technische Lehranstalten. Bearbeitet von Friedrich Autenheimer. 18. Auflage. Gebunden . . . . Preis M. 6. —

Brown, Henry T., 507 Bewegungsmechanismen, enthaltend die wichtigsten in der Dynamik, Hydraulik, Hydrostatik, Pneumatik, Dampfmaschinenlehre u. s. w. vorkommenden Mechanismen. Gebunden . . . . Preis M. 3. —

Cremona, Prof. L., Elemente der projektivischen Geometrie. Unter Mitwirkung des Verfassers übertragen von Fr. R. Trautvetter. Mit 214 Textfiguren in Holzschnitt. Geheftet . . . . Preis M. 5. —

Dehio, G., und **G. von Bezold, Die kirchliche Baukunst des Abendlandes** historisch und systematisch dargestellt. 4 Lieferungen mit je einem Atlas in Folio.

Es erschienen bis Anfang 1889:

Lfg. I. Text VIII u. 200 S. Atlas: Tafel 1—77 . . . . . . Preis M. 25. —
Lfg. II. Text S. 201—360. Atlas: Tafel 78—116 . . . . . Preis M. 20. —
Lfg. III. Text S. 361—472. Atlas: Tafel 117—210 . . . . . Preis M. 48. —

(Fortsetzung der Anzeigen auf der inneren Rückseite des Einbands.)

Mr. J. F. Gros

DIE TECHNIK

DER

ROSANILINFARBSTOFFE.

DIE TECHNIK

DER

ROSANILINFARBSTOFFE

ENTWICKLUNGSGESCHICHTLICH DARGESTELLT

UND

FÜR PRAXIS UND WISSENSCHAFT BEARBEITET

VON

DR. OTTO MÜHLHÄUSER.



STUTTGART, 1889.
VERLAG DER J. G. COTTA'SCHEN BUCHHANDLUNG
NACHFOLGER.



Druck von Gebrüder Kröner in Stuttgart.

Vorwort.

Unter einer Technik der Rosanilinfarbstoffe verstehe ich Alles auf Darstellung dieser Farbsubstanzen Bezug habende. Die Erzeugung, Verarbeitung bezw. Veredlung der Rosaniline mit Berücksichtigung ihrer Fabrikationsgeschichte bilden daher den Inhalt des Werkes. Der allgemeine Theil des Buches enthält die Besprechung derjenigen Reaktionen, mittels derer der Aufbau der Farbstoffe aus einfacheren Kohlenstoffverbindungen gelingt, der specielle Theil handelt von der früheren oder heutigen Bereitungsweise der einzelnen Farben im grossen oder kleineren Massstabe. Da viele Körper nicht analysirt sind, so musste deren Zusammensetzung und Bezeichnung aus ihrer Genese abgeleitet werden. Von meiner subjectiven Auffassung des Verlaufes einer Reaktion ist also öfters der Name einer Verbindung als auch deren Stellung im Systeme abhängig gemacht.

Ob mein Versuch, einen Theil der Farbentechnik entwicklungsgeschichtlich darzustellen und die Fabrikation der Farbstoffe in den Phasen niederer oder höherer Entwicklung zu fixiren, gelungen ist, muss ich dem Urtheile der Fachgenossen anheimstellen.

Stuttgart, im Mai 1889.

Otto Mühlhäuser.

Inhaltsübersicht.

Allgemeiner Theil.

Specieller Theil.

Diamidotriphenylkarbinole.

Die Abkömmlinge des Diamidotriphenylkarbinols.

Triamidotriphenylkarbinole.

Triamidotolyldiphenylkarbinole.

Das Amido-Triphenylkarbinol:

$$C \begin{cases} -C_6H_5 \\ -C_6H_5 \\ -C_6H_4 \cdot NH_2 \\ -OH \end{cases}$$

kann als die Muttersubstanz aller derjenigen Karbinole gelten, welche durch Einführung von Amido- oder Hydroxylgruppen in die Benzolkerne des Amido-Triphenylkarbinols entstehen. Da die Theorie drei isomere Amido-Triphenylkarbinole

$$C \begin{cases} -C_6H_5 \\ -C_6H_5 \\ -C_6H_4 \text{ (ortho-}NH_2\text{)} \\ -OH \end{cases} \qquad C \begin{cases} -C_6H_5 \\ -C_6H_5 \\ -C_6H_4 \text{ (meta-}NH_2\text{)} \\ -OH \end{cases} \qquad C \begin{cases} -C_6H_5 \\ -C_6H_5 \\ -C_6H_4-NH_2 \text{ (para)} \\ -OH \end{cases}$$

zulässt, so hat man auch drei Reihen, in welchen wiederum bei sich vollziehender Substitution die verschiedenartigsten Fälle von Isomerie eintreten können, zu unterscheiden. Ein Karbinol gehört der Alpha-Reihe an, wenn dasselbe sich vom Ortho-Amido-Triphenylkarbinol herleiten lässt, es ist der Beta-Reihe zuzuzählen, wenn es vom Meta-Amido-Triphenylkarbinol derivirt und es gehört der Gamma-Reihe an, wenn es vom Para-Amido-Triphenylkarbinol abstammt. Da nur ein sehr kleiner Theil amidirter und hydroxylirter Amido-Triphenylkarbinole bezüglich ihrer Konstitution aufgeklärt ist, so weiss man auch nur in wenigen Fällen, welcher Reihe das in Frage stehende Karbinol angehört. Eine Eintheilung auf konstitutioneller Grundlage und eine darauf basirte Bezeichnungsweise ist deshalb heute noch nicht durchführbar. Im folgenden werden daher diese Substitutionsprodukte schlechthin als Abkömmlinge des Amido-Triphenylkarbinols aufgefasst und dementsprechend benannt.

Die durch Einführung von Amidogruppen oder Hydroxylen in die Benzolkerne des Amido-Triphenylkarbinols hervorgehenden Substanzen sind farblose Basen, welche mit Säuren unter Abspaltung von Wasser in Farbstoffe übergehen. A. W. Hofmann[1])

[1]) Compt. rend. B. 54. S. 428.

hat diese Eigenschaft basischer Karbinole in wissenschaftlichem Sinne entdeckt und die hervorragendste Eigenschaft und den Ursprung der von ihm betrachteten Substanz zugleich andeutend, nannte er das betreffende Karbinol „Rosanilin". Nach Klarstellung der Konstitution dieser Basis durch Emil und Otto Fischer[1]) suchte Otto N. Witt[2]) die Ursache der tinktoriellen Eigenschaften der Salze des Rosanilins und seiner Substitutionsprodukte im Vorhandensein einer Gruppe:

$$C\begin{cases} - \\ - \\ -R\cdot\overset{V}{N}\begin{matrix}/\\ -\\ \backslash\end{matrix} \\ - — / \end{cases}$$

Seit nun dieselbe auch in einer Anzahl anderer Farbstoffe in den Salzen des Diamido- und Triamido-Triphenylkarbinols, des Triamido-Naphtyldiphenylkarbinols und deren N-Substitutionsprodukten angenommen werden mnss, bezeichnet man ganz allgemein alle triphenylmethanen Farbsubstanzen, welchen diese Gruppe anzugehören scheint, als „Rosanilinfarbstoffe".

Dem Umstande, ein Molekul Säure zu addiren, um damit eine reaktionsfähige Ammoniumsalz-Verbindung zu bilden, welche den frisch empfangenen H ans nachbarliche OH behufs Wasserbildung abgibt, verdanken nach E. und O. Fischer[3]) die aus den farblosen Karbinolen hervorgehenden Farbstoffe:

$$C\begin{cases} - \\ - \\ -R\cdot\overset{III}{N}\!<\begin{matrix}R\\R\end{matrix} \\ -OH \end{cases} + HX = C\begin{cases} - \\ - \\ -R\cdot\overset{V}{N}\begin{matrix}/R\\ -R\\ -X\\ \backslash H\end{matrix} \\ -OH \end{cases}$$

$$= H_2O + C\begin{cases} - \\ - \\ -R\cdot\overset{V}{N}\begin{matrix}/R\\ -R\\ \backslash X\end{matrix} \\ - — / \end{cases}$$

die farbverleihende Gruppe.

Werden umgekehrt die Farbstoffe mit Aetzalkalien zusammengebracht, so findet eine Sprengung des Ringes statt:

$$C\begin{cases} - \\ - \\ -R\cdot\overset{V}{N}\begin{matrix}/R\\ -R\\ \backslash X\end{matrix} \\ - — / \end{cases} + HOH = HX + C\begin{cases} - \\ - \\ -R\cdot\overset{III}{N}\!<\begin{matrix}R\\R\end{matrix} \\ -OH \end{cases}$$

Die Karbinole werden regenerirt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. B. 194. S. 242.
[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1876. B. 9. S. 523.
[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1879. B. 12. S. 2348.

Erzeugung der Rosaniline.

Alle Rosaniline sind hervorgegangen:

I. aus schon fertigen Triphenylmethanderivaten durch Veränderung der Substituenten. Und zwar aus Oxy-Triphenylkarbinolen durch Ersatz von OH-Gruppen durch primäre, secundäre bezw. tertiäre Amidgruppen. Oder aus Nitro-Triphenylkarbinolen durch Reduktion der Nitrogruppen. Endlich aus Amido-Triphenylmethanen durch Dehydrirung.

II. Nach meiner Anschauungsweise aus den Säureestern der Salze des Amido-Oxydiphenylkarbinols bezw. dessen Verwandten. Als solche bezeichne ich Substanzen vom Typus:

$$C\left\{\begin{array}{l} -X \\ -R_I \\ -R\cdot N\begin{array}{l}-R\\-R\\-X_I\end{array} \\ -\text{—}/ \end{array}\right.$$

Ein Vertreter der Reihe ist das sogenannte Amidobenzophenonchlorid, ein Verwandter desselben das Tetramethyl-Diamidobenzophenonchlorid. Man schreibt diesen Benzophenonabkömmlingen gewöhnlich folgende Formeln zu:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_5 \\ -Cl \\ -Cl \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \end{array}\right. \qquad C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -Cl \\ -Cl \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{array}\right.$$

Ich gebe den nachstehenden den Vorzug, weil diese die Farbstoffnatur jener Materien betonen:

$$C\left\{\begin{array}{l} -Cl \\ -C_6H_5 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -\text{———}\wedge Cl \end{array}\right. \qquad C\left\{\begin{array}{l} -Cl \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -\text{———}\wedge Cl \end{array}\right.$$

Derartige Verbindungen, die man als Säureester der Salze des Amido-Oxydiphenylkarbinols auffassen kann, bilden mit aromatischen Aminen Rosaniline.

Die Anschauung, dass jedes Rosanilin der einen oder anderen der vier erwähnten General-Reaktionen das Dasein verdankt, ist die Grundlage der folgenden Betrachtungen.

Aufbau der Rosaniline aus 1 Mol. einer nicht phenylirten C_I-Verbindung und 3 Mol. einer aromatischen Base.

Synthese von Pararosanilin aus Anilin und Tetrachlorkohlenstoff.

Wird ein Gemisch von Anilin und Tetrachlorkohlenstoff zum Kochen erhitzt, so bildet sich neben Triphenylguanidin auch Pararosanilin. Letzteres muss man sich durch successive Einwirkung von 3 Mol. Anilin auf 1 Mol. Tetrachlorkohlenstoff hervorgehend denken:

$$C\left\{\begin{array}{l}-Cl\\-Cl\\-Cl\\-Cl\end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot NH_2 = HCl + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot NH_2\\-Cl\\-Cl\\-Cl\end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot NH_2\\-Cl\\-Cl\\-Cl\end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot NH_2 = HCl + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot NH_2\\-Cl\\-C_6H_4\cdot NH_2\\-\quad -\wedge Cl\end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot NH_2\\-Cl\\-C_6H_4\cdot NH_2\\-\quad \text{——}\wedge Cl\end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot NH_2 = HCl + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot NH_2\\-C_6H_4\cdot NH_2\\-C_6H_4\cdot NH_2\\-\quad \text{——}\wedge Cl\end{array}\right.$$

Geschichtliches. Dass Anilin mit Tetrachlorkohlenstoff beim Erhitzen im geschlossenen Gefäss neben anderen Produkten auch einen rothen Farbstoff erzeugt, hat A. W. Hofmann[1]) zuerst beobachtet. Gerber-Keller[2]) und Monnet und Dury[3]), welche den Erhalt des Roths in der von A. W. Hofmann angedeuteten Weise erstrebten, bestätigten dessen Angaben und Ch. Lauth[4]) fand, dass die genannten Mittel das Roth schon beim Kochen unter Rückfluss entstehen lassen. Bis zur Klarstellung der Konstitution des Rosanilins hielt man das Hofmann'sche Roth für Fuchsin. Heute muss es als Triamidotriphenylkarbinol betrachtet werden.

Synthese von Rosanilinen aus tertiären aromatischen Aminen und Perchlormethylmercaptan.

Perchlormethylmercaptan wirkt, wie die Redaktion eines Patentes der Farbenfabriken vorm F. Bayer & Cie.[5]) berichtet, auf tertiäre aromatische Amine unter Bildung violetter und blauer Farbsubstanzen ein.

So bildet sich z. B. aus 3 Mol. Dimethylanilin und einem Mol. Perchlormethylmercaptan das salzsaure Salz des Hexamethyl-Pararosanilins:

$$C\left\{\begin{array}{l}-Cl\\-Cl\\-Cl\\-SCl\end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = HCl + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-Cl\\-Cl\\-SCl\end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-Cl\\-Cl\\-SCl\end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = HCl + S + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-Cl\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-\quad \text{——}\wedge Cl\end{array}\right.$$

---

1) Compt. rend. B. 47. S. 492.
2) Examen des matières colorantes p. E. Kopp 1861. S. 60.
3) Rep. chim. appl. 1861. S. 12.
4) Rep. chim. appl. B. 3. S. 416.
5) Deutsch. Pat. Nr. 32,829 v. 4. März 1885.

$$C \left\{ \begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - Cl \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - \text{———}\wedge Cl \end{array} \right. + H \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 = HCl + C \left\{ \begin{array}{l} - C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - \text{———}\wedge Cl \end{array} \right.$$

B. Rathke[1]) fand neben Hexamethyl-Pararosanilinchlorhydrat die Leukobase dieses Farbstoffs, dann Thiodimethylanilin und andere Produkte. Daraus geht hervor, dass der Prozess wenig glatt verläuft.

Synthese von Rosanilinen aus tertiären aromatischen Basen und Trichlormethylsulfonchlorid.

Tertiäre Basen erzeugen nach J. F. Espenschied[2]) mit Trichlormethylsulfonchlorid Rosanilinfarbstoffe.

Da Michler und Moro[3]) im Reaktionsprodukte zwischen Dimethylanilin und $CCl_3 \cdot SO_2Cl$ das Chlorid des Tetramethyldiamidobenzophenon aufgefunden haben, so darf man annehmen, dass beispielsweise das Hexamethyl-Pararosanilin aus Dimethylanilin und Trichlormethylsulfonchlorid gemäss den Gleichungen:

$$C \left\{ \begin{array}{l} - Cl \\ - Cl \\ - Cl \\ - SO_2 \cdot Cl \end{array} \right. + H \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 = HCl + C \left\{ \begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - Cl \\ - Cl \\ - SO_2 \cdot Cl \end{array} \right.$$

$$C \left\{ \begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - Cl \\ - Cl \\ - SO_2 \cdot Cl \end{array} \right. + H \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 = HCl + SO_2 + C \left\{ \begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - Cl \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - \text{———}\wedge Cl \end{array} \right.$$

$$C \left\{ \begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - Cl \\ - C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ - \text{———}\wedge Cl \end{array} \right. + H \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 = HCl + C \left\{ \begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - \text{———}\wedge Cl \end{array} \right.$$

entsteht, und der Aufbau der Farbstoffe aus Methyl-Phenyl-, Benzyl-Phenyl-, Dibenzyl-Anilin in analoger Weise sich vollzieht.

Synthese von Rosanilinen aus aromatischen Basen und Chlorpikrin.

Rosanilinfarbstoffe entstehen auch aus Chlorpikrin beim Zusammenbringen mit primären oder tertiären Basen. Der Mechanismus der Reaktionen, denen diese Farbsubstanzen ihren Aufbau schulden, ist nicht aufgeklärt. Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, dass z. B. das Hexamethyl-Pararosanilin wie folgt aus Dimethylanilin und Chlorpikrin entsteht:

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1886. B. 19. S. 397.
[2]) Deutsch. Pat. Nr. 14,621 v. 28. Dez. 1880.
[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1879. B. 12. S. 1168.

$$C\left\{\begin{array}{l}-Cl\\-Cl\\-Cl\\-NO_2\end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = HCl + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-Cl\\-Cl\\-NO_2\end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-Cl\\-Cl\\-NO_2\end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = HCl + NO_2 + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-Cl\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-\text{——}\wedge Cl\end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-Cl\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-\text{——}\wedge Cl\end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = HCl + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-\text{——}\wedge Cl\end{array}\right.$$

Aehnlich werden die Reaktionen verlaufen, wenn an Stelle des Methylanilins das Anilin, das o-Toluidin oder Xylidin tritt.

Geschichtliches. Zur Darstellung von Farbstoffen wurde das Chlorpikrin zuerst von Basset[1]) verwendet, welcher schon i. J. 1865 aus Anilin und $CCl_3\cdot NO_2$ Anilinroth erhielt. Durch M. Salzmann und F. Krüger[2]) wurde Basset's Beobachtung bestätigt. Diesen Chemikern gelang auch der Erhalt von Farbstoffen mit Toluidin, Xylidin und Dimethylanilin. Aus letzterer Base konnte auch C. Heumann[3]) das Violett erhalten. Nach den Ausführungen dieses Professors verbietet sich jedoch das Arbeiten mit Chlorpikrin wegen der allzuheftigen Reaktionsweise.

Synthese von Rosanilinen aus tertiären aromatischen Aminen und Perchlormethylameisensäureäther.

Farbstoffe der Rosanilingruppe entstehen, wenn tertiäre aromatische Amine und Perchlorameisensäureäther in Gegenwart von Kondensirmitteln in Wechselwirkung treten.

So gibt das Perchlormethylformiat mit Dimethylanilin, wahrscheinlich im Sinne nachstehender Gleichungen das Hexamethyl-Pararosanilin:

$$C\left\{\begin{array}{l}-Cl\\-Cl\\-Cl\\-O\cdot C=O\\ \quad\quad\diagdown Cl\end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = HCl + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-Cl\\-Cl\\-O\cdot C=O\\ \quad\quad\diagdown Cl\end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-Cl\\-Cl\\-O=CO\\ \quad\quad\diagdown Cl\end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = HCl + CO_2 + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-Cl\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-\text{——}\wedge Cl\end{array}\right.$$

---

[1]) Chem. Soc. Journ. B. 3. S. 31 und J. B. 1865. S. 426.

[2]) Deutsch. Pat. Nr. 12,096 v. 17. März 1880.

[3]) Die Anilinfarben und ihre Fabrikation. 1888. S. 269.

$$C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - Cl \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - \text{———}\wedge Cl \end{cases} + H \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 = HCl + C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - \text{———}\wedge Cl \end{cases}$$

Geschichtliches. Gechlorter Ameisensäuremethyläther, welcher den Perchlorameisensäuremethyläther als wirksamen Bestandtheil enthalten haben dürfte, ist zuerst von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation [1]) zur Darstellung von Hexamethyl und Hexaäthyl-Pararosanilin aus Dimethyl- bezw. Diäthyl-Anilin in Gegenwart von Al_2Cl_6, empfohlen worden. Kurze Zeit darauf haben die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning [2]) das reine Perchlormethylformiat zur Erzeugung hexasubstituirter Rosaniline aus tertiären Basen und unter Mitwirkung von Chlorzink in Anwendung gebracht.

Synthese von Rosanilinen aus secundären und tertiären aromatischen Aminen und Oxalsäure.

Lässt man auf Diphenylamin-ähnliche Basen Oxalsäure bei etwa 125° einwirken, so entstehen blaue Rosanilinfarbstoffe. Diphenylamin selbst gibt das Triphenyl-Triamido-Triphenylkarbinol. Höchst wahrscheinlich baut sich der Diphenylaminblau benannte Farbstoff gemäss folgender Gleichungen auf:

$$C \begin{cases} - OH \\ = O \\ - CO_2H \end{cases} + H \cdot C_6H_4 \cdot N{<}^{H}_{C_6H_5} = C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot N{<}^{C_6H_5}_{H} \\ - O\,H \\ - O\,H \\ - CO_2H \end{cases}$$

$$C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot N{<}^{H}_{C_6H_5} \\ - O\,H \\ - O\,H \\ - CO_2H \end{cases} + H \cdot C_6H_4 \cdot N \begin{matrix} O \cdot C_2HO_3 \\ H \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix} = C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot N{<}^{H}_{C_6H_5} \\ - OH \\ - C_6H_4 \cdot N{<}^{H}_{C_6H_5} \\ - \text{———}\wedge O \cdot C_2HO_3 \end{cases} + 2H_2O + CO$$

$$C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot N{<}^{H}_{C_6H_5} \\ - OH \\ - C_6H_4 \cdot N{<}^{H}_{C_6H_5} \\ - \text{———}\wedge O \cdot C_2HO_3 \end{cases} + H \cdot C_6H_4 \cdot N{<}^{H}_{C_6H_5} = H_2O + C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot N{<}^{H}_{C_6H_5} \\ - C_6H_4 \cdot N{<}^{H}_{C_6H_5} \\ - C_6H_4 \cdot N{<}^{H}_{C_6H_5} \\ - \text{———}\wedge O \cdot C_2HO_3 \end{cases}$$

Der Entstehungsmodus der analogen Farbsubstanzen dürfte derselbe sein.

Geschichtliches. Das Diphenylaminblau wurde i. J. 1867 von Rudolf Brimeyr [3]) aus Oxalsäure und Diphenylamin bereitet. 1874 gelang Girard [4]) die Darstellung analoger Farbstoffe aus Methyl-, Aethyl- und Amyl-Diphenylamin mit

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 28,318 v. 14. Febr. 1884 u. Zusatzpat. Nr. 29,960 v. 21. März 1884.

[2]) Deutsch. Pat. Nr. 34,607 v. 9. April 1884.

[3]) Dingl. polyt. Journ. B. 185. S. 49 u. Diction. chim. p. Wurtz. B. 1. S. 324.

[4]) Engl. Pat. Nr. 2347 v. 4. Juli 1874 u. Ber. deutsch. chem. Ges. 1876. B. 9. S. 641.

Kleesäure. Als Girard[1]) und de Laire[2]) diese Säure auf die Sulfosäuren der schon erwähnten Basen einwirken liessen, gelang ihnen der Erhalt von Blausulfosäuren. Später haben Willm und Girard[3]) an Stelle des Diphenylamins das Formo- und Aceto-Diphenylamin, dann auch das Benzyl-Diphenylamin in Reaktion gebracht und hierbei ähnliche Resultate erhalten. 1879 substituirte Suida[4]) dem Diphenylamin das Carbazol und bekam, wie Bamberger und Müller[5]) vermuthen, ein Blau von folgender Konstitution:

$$C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_3\left\langle\begin{array}{l} N \cdot H \\ | \\ C_6H_4 \end{array}\right. \\ - C_6H_3\left\langle\begin{array}{l} N \cdot H \\ | \\ C_6H_4 \end{array}\right. \\ - C_6H_3\left\langle\begin{array}{l} N \cdot H \\ | \\ C_6H_4 \end{array}\right. \\ - OH \end{array}\right.$$

Technisches. Will man ein Blau nach der Oxalsäuremethode darstellen, so verschmilzt man Oxalsäure mit überschüssigem Amin bei 100—130°. Nach längerer Einwirkung kocht man das Reaktionsprodukt mit Wasser, dann mit Benzol, löst endlich den Rückstand in Alkohol oder Anilin bezw. auch in alkoholischem Anilin und fällt aus der Lösung das Blau partiell mit HCl oder NH_3.

Aufbau der Rosaniline aus 1 Mol. einer einmal phenylirten C_I-Verbindung und 2 Mol. einer aromatischen Base.

Synthese von Rosanilinen aus Benzotrichloriden und aromatischen Basen.

Tertiäre Amine aromatischer Natur liefern mit Benzotrichlorid bezw. dessen kernchlorirten Abkömmlingen in Gegenwart von Chlormetallen vierfach N-substituirte Diamido-Triphenylkarbinole bezw. deren Chlorhydrate. Aehnlich verhalten sich auch primäre und secundäre Basen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass zunächst nur ein Cl-Atom des Benzotrichlorids herausgenommen und durch den aromatischen Aminrest ersetzt wird. Das so entstehende amidirte Benzophenonchlorid wird sich dann in einen gechlorten Amidodiphenylkarbinol-Farbstoff umwandeln, der bei Einwirkung eines zweiten Molekuls Amin sein an C gebundenes Cl abgibt, um in den Triphenylmethanfarbstoff überzugehen.

Aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin dürfte demnach das Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol im Sinne dieser Gleichungen hervorgehen:

$$C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_5 \\ - Cl \\ - Cl \\ - Cl \end{array}\right. + H \cdot C_6H_4 . N(CH_3)_2 = HCl + C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_5 \\ - Cl \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - \text{——} \wedge Cl \end{array}\right.$$

---

1) Bull. soc. chim. Paris. B. 23. S. 2 u. J. B. 1875. S. 685.
2) Monit. scientif. B. 5. S. 91 u. J. B. 1875. S. 1181.
3) Monit. scientif. 1876. S. 167 u. Dingl. polyt. Journ. B. 221. S. 192.
4) Ber. deutsch. chem. Ges. 1879. B. 12. S. 1403.
5) Ber. deutsch. chem. Ges. 1887. B. 20. S. 1903.

$$C\begin{cases}-C_6H_5\\-Cl\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-\text{——}\wedge Cl\end{cases} + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = HCl + C\begin{cases}-C_6H_5\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-\text{——}\wedge Cl\end{cases}$$

Geschichtliches. Dass sich aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin Tetramethyldiamido-Triphenylkarbinol aufbauen lässt, hat O. Döbner[1]) im Jahre 1878 gefunden. Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation[2]) gründete auf die Döbner'sche Reaktion ein Verfahren zur fabrikatorischen Gewinnung des grünen Farbstoffs, zog auch schon die Einwirkung des Chlorids auf andere tertiäre Basen in Betracht und fand später, dass gechlorte Benzotrichloride den tertiären Aminen gegenüber sich ähnlich verhalten wie das Benzotrichlorid selbst.

Mit Ausnahme des Dimethylanilins ist kein tertiäres Amin zur Fabrikation von Farbstoff verwendet worden. Die Tabelle zeigt aber, welche Substanzen bei der Döbner'schen Reaktion zur Synthese von Diamidotriphenylkarbinolen resp. deren Chlorhydrate dienen können.

Benzotrichloride	Basen	Metallchloride	Litteratur
Benzotrichlorid	Dimethyl-Anilin	Zinkchlorid	Deutsch. Pat. Nr. 4322
Gechlorte Benzotrichloride	Methyl-Aethyl-Anilin	Kadmiumchlorid	vom 26. Febr. 1878
	Methyl-Butyl-Anilin	Zinnchlorid	Nr. 4988 v. 6. Juni 1878.
	Methyl-Amyl-Anilin	Eisenchlorid	Nr. 18,959 v. 21. Juli 1881.
	Methyl-Phenyl-Anilin	Quecksilberchlorid	
	Diäthyl-Anilin		
	Aethyl-Butyl-Anilin		
	Dibutyl-Anilin		
	Butyl-Amyl-Anilin		
	Anilin		Ber. deutsch. chem. Ges.
	Diphenylamin		1882. B. 15. S. 234. n.
	Monomethylanilin		J. B. 1882 S. 552.

Technisches. Zur Erzeugung geringer Mengen von Farbstoff ist die Anwendung von Metallchloriden nicht absolut nöthig, da das Benzotrichlorid und dessen Verwandte schon allein mit den Aminen zusammenwirken. Der Zusatz von Chlormetallen ist aber unumgänglich, wenn die Umwandlung der angewendeten Materialien in Farbstoff eine möglichst vollständige sein soll.

Bei Verarbeitung grosser Mengen erscheint es auch passend, die sehr energische Reaktion durch indifferente, feste oder flüssige Vertheilungsmittel, wie Quarzsand, Kochsalz oder Ligroin zu mässigen.

Synthese von Rosanilinen aus aromatischen Säurechloriden und tertiären Basen.

Säurechloride geben mit tertiären Aminen im Beisein von Kondensirmitteln Rosaniline. So geht beispielsweise aus Benzoylchlorid, Dimethylanilin und Chlorzink das Tetramethyldiamido-Triphenylkarbinol hervor.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1878. B. 11. S. 1236.
[2]) Deutsch. Pat. Nr. 4322, 4988 u. 18,959.

Vermuthlich nimmt die Reaktion diesen Verlauf:

$$C\begin{cases}-C_6H_5\\=O\\-Cl\end{cases} + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = C\begin{cases}-C_6H_5\\-OH\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-\text{——}\wedge Cl\end{cases}$$

$$C\begin{cases}-C_6H_5\\-OH\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-\text{——}\wedge Cl\end{cases} + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = H_2O + C\begin{cases}-C_6H_5\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-\text{——}\wedge Cl\end{cases}$$

Geschichtliches. Dass Säurechloride und tertiäre aromatische Basen unter Bildung von Rosanilinen reagiren, haben E. und O. Fischer[1]) zuerst constatirt. Sie erhielten aus Benzoylchlorid, Dimethylanilin und Chlorzink das Malachitgrün, aus p-Nitrobenzoylchlorid das p-Nitrobittermandelölgrün. R. Meldola[2]) beobachtete die Bildung von Viridin aus Benzoylchlorid und Diphenylamin.

In analoger Weise haben Kern und Caro[3]) und Kern und C. Müller[4]) einerseits, die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[5]) anderseits Farbstoffe der Rosanilingruppe aus tertiären Amidoderivaten des Benzoylchlorids:

$$C\begin{cases}-C_6H_4\cdot N<^{Alkyl}_{Alkyl}\\=O\\-Cl\end{cases}$$

dargestellt. So bekamen Caro und Kern aus Dimethylamidobenzoylchlorid und Dimethylanilin das Hexamethyl-Pararosanilin, aus Diäthylamidobenzoylchlorid und Diäthylanilin das Hexaäthyl-Pararosanilin, aus Methyläthylamidobenzoylchlorid und Methyläthylanilin das Trimethyltriäthyl-Pararosanilin. Sie erzeugen diese Pararosaniline durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Methyl-, Aethyl-, bezw. Methyläthyl-Anilin in Gegenwart von Aluminium- oder Zinkchlorid, Säurechlorid- und Farbstoffbildung in einer Operation ausführend. Ganz ebenso bereiteten Kern und Müller und die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning das Trimethyltriphenyl-Pararosanilin aus Methylphenylanilin und Chlorkohlenoxyd im Beisein von Chlormetallen. Zwei Drittel symetrisch substituirte Pararosaniline können nach dem Berichte der letztgenannten Gesellschaft bereitet werden, wenn man ein tertiäres Amidosäurechlorid in Gegenwart eines Kondensationsmittels, z. B. Zink-, Eisen- oder Aluminiumchlorid auf solche tertiäre Amine wirken lässt, welche nicht zur Erzeugung des Säurechlorids gedient haben. So produciren die Farbwerke das Pentamethyl-Phenyl-Pararosanilin aus Phenyl-Methyl-Amidobenzoylchlorid und Dimethylanilin, das Tetramethyldiphenyl-Pararosanilin aus 1 Mol. Dimethylamidobenzoylchlorid und 2 Mol. Methyldiphenylamin.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1878. B. 11. S. 952 u. 1879. B. 12. S. 797 u. S. 800.

[2]) J. B. 1882. S. 424.

[3]) Am. Pat. Nr. 290,856.

[4]) Am. Pat. Nr. 327,953.

[5]) Deutsch. Pat. Nr. 34,436 v. 24. Juli 1884.

Seit 1883 fabriciren die Badische Anilin- und Sodafabrik und die Gesellschaft für chemische Industrie das Hexamethyl-Pararosanilin, das Hexaäthyl-Pararosanilin und das Trimethyl-Triphenyl-Pararosanilin auf Grund des Fischer'schen Säurechloridverfahrens. Letztgenannter Farbstoff wird auch von den Farbwerken fabrikmässig bereitet.

Technisches. Will man ein symetrisch substituirtes Rosanilin darstellen, so lässt man Chlorkohlenoxydgas oder dessen Lösung in Benzol auf die mit Chlorzink, Eisen- oder Aluminiumchlorid vermischte tertiäre Base einwirken. In Folge der Mitwirkung des Condensationsmittels reagirt dann das anfänglich gebildete Säurechlorid mit der im Ueberschuss vorhandenen tertiären Base unter Bildung des betreffenden Farbstoffs.

Handelt es sich um die Erzeugung eines zwei Drittel symetrisch substituirten Rosanilins, so lässt man zunächst das $COCl_2$ auf die gewählte Base nur soweit wirken, dass die Reaktion nicht über die Bildung des tertiären Amidosäurechlorids hinausgeht. Dies wird erreicht entweder durch Weglassen von Kondensationsmitteln oder auch durch Anwendung von nur gelinde condensirend wirkenden Agentien. Behandelt man dann das aus Säurechlorid, Aminchlorhydrat und Amin bestehende Reaktionsprodukt mit verdünnter Natronlauge, so wird das Chlorid verseift. Natronsalzlösung und nicht in Reaktion getretenes Amin werden durch Abheben oder durch Filtration getrennt. Aus der wässerigen Lösung fällt man die tertiäre Amidobenzoesäure mit Salzsäure aus, wäscht und trocknet. Aus der trockenen Säure regenerirt man durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid das Säurechlorid und bringt dieses mit dem in Frage kommenden Amin und Aluminiumchlorid zusammen. Die meist freiwillig eintretende Reaktion wird durch Erwärmen der Mischung zu Ende geführt. Den Ueberschuss des angewendeten Amins entzieht man der alkalisch gemachten Schmelze durch Einleiten von Wasserdampf oder durch Auskochen mit Salzsäure, je nachdem die eine oder andere Trennungsmethode zulässig ist.

Synthese von Rosanilinen aus aromatischen Säureanhydriden und aromatischen Basen.

Säureanhydride treten unter Umständen mit primären, secundären und tertiären Basen unter Bildung von Rosanilinen in Wechselwirkung.

So entsteht beispielsweise aus Benzoesäureanhydrid und Dimethylanilin im Beisein von Chlorzink das Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol. Der Verlauf der Reaktion findet in den Gleichungen Ausdruck:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_5 \\ =O \\ -O\cdot C_7H_5O \end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_6 \\ -OH \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ - \text{———}\wedge O\cdot C_7H_5O \end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_5 \\ -OH \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ - \text{———}\wedge O\cdot C_7H_5O \end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_5 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 + H_2O \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ - \text{———}\wedge O\,.\,C_7H_5O \end{array}\right.$$

Geschichtliches. Das erste Beispiel des Aufbaus von Rosanilinen aus aromatischen Säureanhydriden und aromatischen Aminen hat O. Fischer[1]) im Jahre 1880 gegeben. Er stellte Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol aus Benzoesäureanhydrid, Dimethylanilin und Chlorzink dar. 1883 hat H. Baum[2]) die Fischer'sche Reaktion erweitert. Wie aus den Schilderungen dieses Technologen hervorgeht, lassen sich eine Reihe primärer, secundärer und tertiärer Basen in Form der Chlorhydrate mit Benzoesäureanhydrid und dessen Para-Nitroderivat bei höherer Temperatur zu Diamidotriphenylkarbinolen verkuppeln.

Synthese von Rosanilinen aus kernmethylirten aromatischen Aminen und aromatischen Basen unter der Mitwirkung Halogen abgebender Mittel.

Aus einer Mischung dreier Molekule Basis kann der Theorie nach ein Rosanilin immer dann hervorgehen, wenn ein Molekul des Gemisches wenigstens ein Mal C-methylirt ist, die beiden anderen Basenmolekule aber mindestens noch je ein freies, dem aromatischen Kerne angehörendes Wasserstoffatom besitzen. Die Erfahrung zeigt aber, dass nicht alle Amingemische, welche diesen Voraussetzungen genügen, bei der Dehydrirung Rosaniline hervorgehen lassen. Meist thun es nur solche Mischungen, deren Zusammensetzung das Zustandekommen rein paraamidirter Triphenylkarbinole voraussehen lässt. Da im Allgemeinen solche Rosaniline, welche eine oder mehrere Amidogruppen ortho oder meta zur Karbinolgruppe gestellt haben, bei der Dehydrirung unter Verlust des Rosanilincharakters verändert werden, so bleibt es dahin gestellt, ob Basengemische, welche der Theorie nach ein Rosanilin bilden können, wirklich auch ein solches bei der Halogenirung vorübergehend entstehen lassen und dasselbe durch eine secundäre Reaktion weiter umgewandelt wird, oder aber ob derartige Basengemenge überhaupt nicht unter Amidotriphenylkarbinolbildung reagiren. Beides dürfte stattfinden. Im einen Falle wird wirklich Rosanilin entstehen und dasselbe dem Dehydrirmittel und der Schmelztemperatur widerstehen bezw. deren Angriffen unterliegen. Im anderen Falle dürfte das den theoretischen Anforderungen Genüge leistende Amingemisch in ganz anderer Weise verändert werden.

Zur Umwandlung passend zusammengesetzter Amingemische können eine Reihe von einheitlichen Substanzen oder von Stoffgemischen dienen. Die in den Tabellen aufgezählten Halogene, Halogenmetalle, Halogenmetalloide und Halogenentwickelungsgemische sind als Dehydrirmittel für Rosanilinbildungszwecke als tauglich befunden worden. Von der Mischung der aromatischen Basen und von der Art und Weise, wie die Halogenabgabe aus dem in Reaktion gebrachten Mittel erfolgt, hängt der Werth des Verfahrens ab.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1880. B. 13. S. 809.
[2]) Deutsch. Pat. Nr. 27,948 v. 3. Juli 1883.

A. Dehydrirung durch freies Halogen.

Dehydrirmittel	Alkaloidgemisch			Autor	Litteratur
Chlor	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	P. Bolley	Dingl. polytechn. Journ. Bd. 150, S. 123.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Beale und Kirkham	Lond. Journ. arts 1859. S. 257.
Brom	p-Toluidin	o-Toluidin	o-Toluidin	E. Franc	Franz. Zusatzpatent v. 3. Juli 1860.
„	o-Toluidin	Diphenylamin	Diphenylamin	Brunner und Brandenburg	Ber. Deutsch. chem. Ges. 1877. Bd. 10. S. 1844.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Brunner und Brandenburg	Ber. Deutsch. chem. Ges. 1877. Bd. 10. S. 1844.
Jod	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Ch. L. Smith	Lond. Journ. arts, 1860. Aug. S. 86.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	F. Field	Dingl. polytechn. Journ. B. 177, S. 410.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	o-Toluidin	E. Franc	Franz. Pat. No. 41,458 bzw. Zus. v. 3. Juli 1860.

B. Dehydrirung durch Metallhalogenüre.

Viele Metallhalogenüre geben beim Verkochen mit aromatischen Basen einen Theil des Halogens ab, bilden Rosaniline und gehen in die nächstniedere Oxydationsstufe über. So verhält sich beispielsweise das Zinnchlorid, welches zu Zinnchlorür reducirt wird:

$$SnCl_4 = Cl_2 + SnCl_2.$$

Dehydrirmittel	Alkaloidgemisch			Autor	Litteratur
Typus Me Cl_2 Quecksilberchlorid	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Renard frères	Franz. Pat. Nr. 40,635 v. 8. April 1859.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	R. A. Brooman	Rep. pat. invent. Aug. 1860. S. 112.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	A. Schlumberger	Examen des matières colorantes p. E. Kopp. 1861. S. 29.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Schnitzer	Wagn. J. B. 1861. S. 530.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	A. Städeler	Wagn. J. B. 1865. S. 630.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	o-Toluidin	E. Franc	Franz. Pat. Nr. 41,458 v. 5. Juli 1859.
„	p-Toluidin	Diphenylamin	Diphenylamin	A. W. Hofmann	Compt. rend. Bd. 58. S. 1131.
„	Cumidin	Anilin	Anilin	A. W. Hofmann	Ber. deutsch. chem. Ges. 1875. B. 8. S. 61.
„	Messidin	Anilin	Anilin	A. W. Hofmann	dto.
„	Quintimethyl-Phenylamin	Anilin	Anilin	A. W. Hofmann	dto.
Kupferchlorid	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Renard frères	Franz. Pat. vom 8. April 1859.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Brooman	Rep. pat. invent. Aug. 1860. S. 112.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	o-Toluidin	E. Franc	Franz. Pat. vom 5. Juli 1859.
Zinkchlorid	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	H. Vohl	Wagn. J. B. 1865. S. 601.

Dehydrirmittel	Alkaloidgemisch			Autor	Litteratur
Typus Me Cl_2					
Quecksilberbromid	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Renard frères	Franz. Pat. vom 19. Nov. 1859.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Brooman	Lond. Journ. arts. Aug. 1860. S. 87.
Ouecksilberjodid	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Ch. L. Smith	Lond. Journ. arts. Aug. 1860. S. 86.
Zinnjodür	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Brooman	Rep. pat. invent. Aug. 1860. S. 112.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Renard frères	Franz. Pat. vom 19. Nov. 1859.
Quecksilberfluorid	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Renard frères	dto.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Brooman	Lond. Journ. arts. Aug. 1860. S. 87.
Zinnfluorür	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Brooman	dto.
Typus $\overset{III}{Me}$ Cl_3					
Eisenchlorid	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Renard frères	Franz. Pat. v. 8. Apr. 1859.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Brooman	Rep. pat. invent. Aug. 1860. S. 112.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	o-Toluidin	E. Franc	Franz. Pat. vom 5. Juli 1859.
Typus $\overset{IV}{Me}$ Cl_4					
Zinnchlorid	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Renard frères	Franz. Pat. vom 8. April 1859.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Renard frères	Franz. Pat. vom 1. Okt. 1859.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Brooman	Rep. pat. invent. Aug. 1860. S. 112.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	o-Toluidin	E. Franc	Franz. Pat. vom 5. Juli 1859.
Titanchlorid	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Renard frères	Franz. Pat. vom 19. Nov. 1859.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Brooman	Rep. pat. invent. Aug. 1860. S. 112.
Uranchlorid	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Renard frères	Franz. Pat. vom 26. Nov. 1859.
Zinnbromid	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Renard frères	Franz. Pat. vom 19. Nov. 1859.
Typus $\overset{V}{Me}$ Cl_5					
Antimonchlorid	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	R. Smith	Examen des matières colorantes p. E. Kopp. 1881. S. 82.

C. Dehydrirung durch Metalloidhalogenüre.

Von den Metalloidhalogenüren ist das C_2Cl_6 am häufigsten zur Basendehydrirung verwendet worden. Dasselbe gibt 2 Atome Cl ab und geht in C_2Cl_4 über. Aehnlich verhalten sich einige andere Substanzen dieser Art:

Dehydrirmittel	Alkaloidgemisch			Autor	Litteratur
Chlorschwefel	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Hamel	Compt. rend. Bd. 76. S. 376.
Chlorelayl	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Nathanson	Ann. Chem. Pharm. B. 98. S. 297.
Dreifachchlorkohlenstoff	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Renard frères	Franz. Pat. vom 17. Dez. 1859.
„	Tolyl-Paratoluidin	Diphenylamin	Diphenylamin	Girard und de Laire	J. B. 1867, S. 963.

D. Dehydrirung mit Halogen entwickelnden Gemischen.

Lässt man eine Sauerstoff abgebende Substanz auf das mit Salzsäure versetzte Basengemisch einwirken, so wird Halogen frei und zur Dehydrirung verbraucht.

Dehydrirmittel		Alkaloidgemisch			Autor	Litteratur
Säure	Oxydationsmittel					
Salzsäure	Ferridcyanwasserstoff	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	J. Stark	Rep. pat. invent. Dez. 1861. S. 475.
	Zinnsäure	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	R. Smith	
Salzsäure	Eisenoxyd	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	R. Smith	Examen d. matières colorantes, p. E. Kopp. Saverne 1861. S. 186.
	Wismuthoxyd	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	R. Smith	
	Antimonoxyd	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	R. Smith	
Salzsäure	O d. Luft	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	A. Delvaux	Dingl. polytechn. Journ. B. 168. S. 142.
Salzsäure	Salpetersäure	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Ch. Nicholson	Ber. Deutsch. chem. Ges. 1874. S. 1028.

E. Dehydrirung mit Halogen übertragenden Stoffen.

Halogen aus anderen Substanzen entwickelnd, aufnehmend und wieder abgebend, verhält sich z. B. das Eisenchlorür. Dasselbe ist im Stande, aus Salzsäure und Nitrobenzol Cl zu entwickeln, das Cl zu addiren, um es an die aromatischen Basen abzugeben und diesen Prozess so lange zu wiederholen, so lange noch Nitrobenzol vorhanden ist.

Eine ähnliche Wirkungsweise zeigen auch die in umstehender Tabelle aufgezählten Metallsalze, wenn solche mit Nitrokörpern, Salzsäure und aromatischen Aminen verschmolzen werden.

(Tabelle Seite 16.)

Die Vorgänge, denen die Rosaniline ihr Dasein schulden, kann man sich in der nachstehenden Weise verlaufend denken. Bekanntlich geht das Toluol bei der heissen Chlorirung in Benzyl-, Benzal- und Benzotri-Chlorid über. Man muss annehmen, dass Aehnliches statt hat, wenn Halogen abgebende Stoffe auf Rosanilin bildungsfähige Basengemische einwirken; so wenn beispielsweise Zinnchlorid auf ein Gemisch von Paratoluidin und Anilin reagirt. Dann entsteht zunächst Amidobenzotrichlorid:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -H \\ -H \\ -H \end{array}\right. + 3\,SnCl_4 = 3\,HCl + 3\,SnCl_2 + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -Cl \\ -Cl \\ -Cl \end{array}\right.$$

und dieses wird sich mit Anilin im Sinne folgender Gleichungen zu Pararosanilin umsetzen:

Dehydrirgemisch			Alkaloidgemisch			Autor	Litteratur
Salzsäure	Nitrobenzol	Eisenchlorür	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Laurent und Casthelhaz	Dingl. polyt. Journ. B. 156. S. 289.
„	Nitrobenzol	Eisenchlorür	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Coupier	J. B. 1866. S. 901.
„	Nitrobenzol	Eisenchlorür (?)	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Holliday	Dingl. polyt. Journ. B. 183. S. 149.
„	Nitrobenzol	Eisenchlorür	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Ph. Greiff	„ „ „ B. 192. S. 243.
„	Nitrobenzol	Zinnchlorür	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Ph. Greiff	„ „ „ B. 192. S. 243.
„	Nitrobenzol	Zinkchlorid	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Ph. Greiff	„ „ „ B. 192. S. 243.
„	Nitrobenzol	Vanadinsaures Ammoniak	p-Toluidin	Anilin	Anilin	Schmiedt und Baldensperger	„ „ „ B. 233. S. 339.
„	Nitrotoluol	Eisenchlorür (?)	p-Toluidin	o-Toluidin	o-Toluidin	Coupier	J. B. 1866. S. 901.
„	Nitrotoluol	Eisenchlorür (?)	p-Toluidin	o-Toluidin	o-Toluidin	Holliday	Dingl. polyt. Journ. B. 183. S. 149.
„	Nitroxylol	Eisenchlorür	Technisches Xylidin			Coupier	J. B. 1866. S. 901.
„	Nitronaphtalin	Eisenchlorür (?)	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Holliday	Dingl. polyt. Journ. B. 183. S. 149.
„	Nitronaphtalin	Eisenchlorür	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	M. Lange	Ber. D. chem. Ges. 1885. B. 18. S. 1918.
„	Binitronaphtalin	Eisenchlorür (?)	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Holliday	Dingl. polyt. Journ. B. 183. S. 149.
„	Trinitronaphtalin	Eisenchlorür (?)	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Holliday	„ „ „ B. 183. S. 149.
„	o-Chlor-Nitrobenzol	Eisenchlorür	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	M. Lange	Ber. D. chem. Ges. 1885. B. 18. S. 1918.
„	Nitranilin	Eisenchlorür	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	M. Lange	„ „ „ „ 1885. B. 18. S. 1918.
„	Binitrobenzol	Vanadinsaures Ammoniak	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Schmiedt und Baldensperger	Dingl. polyt. Journ. B. 233. S. 339.
„	Pikrinsäure	Vanadinsaures Ammoniak	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Schmiedt und Baldensperger	„ „ „ B. 233. S. 339.

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -Cl \\ -Cl \\ -Cl \end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot NH_2 = HCl + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -Cl \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -\text{———}\wedge Cl \end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -Cl \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -\text{———}\wedge Cl \end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot NH_2 = HCl + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -\text{———}\wedge Cl \end{array}\right.$$

Aehnlich erfolgt wohl der Aufbau des nächst höheren Homologen, des Rosanilins, aus 1 Mol. Paratoluidin, 1 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. Anilin:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -Cl \\ -Cl \\ -Cl \end{array}\right. + \begin{array}{l} H\cdot C_6H_4\cdot NH_2 \\ H\cdot C_6H_3 <^{CH_3}_{NH_2} \end{array} = 2\,HCl + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_3 <^{CH_3}_{NH_2} \\ -\text{———}\wedge Cl \end{array}\right.$$

und des Rosotoluidins aus 1 Mol. Paratoluidin und 2 Mol. o-Toluidin.

Geschichtliches. Da Runge[1]) im Jahr 1834 bei der Behandlung von Anilinöl mit Chlorkalk die Bildung von Roth beobachtete, so muss man glauben, dass er zum ersten Male das Pararosanilin, bezw. eines seiner Verwandten auf dem Wege der Basendehydrirung durch ein Halogen, dargestellt hat.

1858 erhielt Emanuel Verguin[2]) ein Roth aus Anilinöl beim Verkochen mit Zinnchlorid. Das folgende Jahr gelang E. Franc[3]) die Erzeugung von Toluolroth aus Toluidin mit jenem Metallsalze. Seitdem hat man eine Reihe Rosaniline durch Dehydrirung von Basengemischen mittels Halogen abgebenden Stoffen bereitet. Die Folge späterer Alkaloidgemischverarbeitungen ist aus der Tabelle ersichtlich.

Jahr	Autor	Alkaloidmischung			Muthmassliche Zusammensetzung des Rosanilins	Litteratur
1864	A. W. Hofmann	p-Toluidin	Diphenylamin	Diphenylamin	Diphenyl-Pararosanilin	J. B. 1864. S. 428.
1866	Th. Coupier	Technisches Xylidin			Triamido-Tolyldixylylkarbinol	J. B. 1866. S. 901.
1867	Girard und de Laire	Tolyl-Paratoluidin	Diphenylamin	Diphenylamin	Tolyldiphenyl-Pararosanilin	J. B. 1867. S. 963.
1875	A. W. Hofmann	Cumidin	Anilin	Anilin	Triamido-Cumyldiphenylkarbinol	
„	A. W. Hofmann	$C_6H(CH_3)_4\cdot NH_2$	Anilin	Anilin	(?)	Ber. Deutsch. chem. Ges. 1875. S. 61.
„	A. W. Hofmann	$C_6(CH_3)_5\cdot NH_2$	Anilin	Anilin	(?)	
1877	Brunner und Brandenburg	o-Toluidin	Diphenylamin	Diphenylamin	Diphenyl-Triamido-triphenylkarbinol	Ber. Dtsch. chem. Ges. 1877. B. 10, S. 1844.
1879	Schmiedt und Baldensperger	p-Toluidin	Anilin	Anilin	Pararosanilin	Dingl. polyt. Journ. B. 233. S. 339.

[1]) Pogg. Ann. Phys. Chem. B. 31. S. 67.

[2]) La Fuchsine. Société à responsabilité limitée. Lyon. Imprimerie d'Aimé Vingtrinier 1865. B. 1. S. 241.

[3]) Franz. Pat. Nr. 41,458 v. 5. Juli 1859.

Synthese von Rosanilinen aus kernmethylirten aromatischen Aminen und aromatischen Basen unter Mitwirkung einer Sauerstoff und Säure abspaltenden Substanz.

So wie sich die Halogene gegen Rosanilin bildende Basengemische verhalten, verhalten sich auch die Sauerstoff abgebenden Mittel in Gegenwart freier Säuren. Wahrscheinlich entsteht zunächst aus der zur Karbinolgruppenbildung vorausbestimmten Base unter dem Einfluss des Sauerstoffs und der Säure eine hydratisirte Benzoesäure, bezw. ein Ester derselben und dieser oder jene setzen sich in der Folge mit 2 Mol. Amin unter Rosanilinbildung um. Das echte Rosanilin dürfte beispielsweise aus Anilin, o- und p-Toluidin unter der Mitwirkung der Salpetersäure gemäss diesen Gleichungen sich aufbauen:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -H \\ -H \\ -H \end{array}\right. + 3NO_3H = 2H_2O + 2NO + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -OH \\ -OH \\ -O\cdot NO_2 \end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -OH \\ -OH \\ -O\cdot NO_2 \end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot NH_2 = H_2O + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -\!\!-\!\!-\!\!\wedge O\cdot NO_2 \\ -OH \end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -\!\!-\!\!-\!\!\wedge O\cdot NO_2 \\ -OH \end{array}\right. + H\cdot C_6H_3<^{CH_3}_{NH_2} = H_2O + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_3\cdot <^{CH_3}_{NH_2} \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -\!\!-\!\!-\!\!\wedge O\cdot NO_2 \end{array}\right.$$

Aehnlich werden auch andere Sauerstoff abgebende Säuren mit Basengemischen reagiren. Die in der Tabelle erwähnten Säuren lassen nach den Nachrichten Rosaniline hervorgehen.

Dehydrirmittel	Alkaloidgemisch			Autor	Litteratur
Salpetersäure	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	A. W. Hofmann	Ann. Chem. Pharm. B. 47. S. 73.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Lauth und Depoully	Franz. Pat. Nr. 44,930 v. 19. Juni 1860.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	E. J. Hughes	Rep. pat. inv. Okt. 1860. S. 296.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Béchamp	Compt. rend. B. 52. S. 660.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Bibanow	Monit. scientif. B. 4. S. 923.
Bleinitrat und Salzsäure	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Dale u. Caro	Dingl. pol. Journ. B. 159. S. 453.
Kalinitrat und Arsensäure	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Ch. Chevalier	Wagn. J. B. 1866. S. 550.
Salpetersäure	p-Toluidin	o-Toluidin	o-Toluidin	E. Franc	Franz. Pat. v. 3. Juli 1860.

Dehydrirmittel	Alkaloidgemisch			Autor	Litteratur
Arsensäure	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	H. Medlock	Engl. Pat. v. 18. Jan. 1860.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	E. C. Nicholson	Engl. Pat. v. 26. Jan. 1860.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Girard und de Laire	Franz. Pat. v. 1. Mai 1860.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Dawson	Chem. News. B. 9. S. 271.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	o-Toluidin	E. Franc	Franz. Zusatzpat. v. 3. Juli 1860.
„	p-Toluidin	Anilin	Anilin	Rosenstiehl	Compt. rend. B. 67. S. 398 und Dingl. pol. J. B. 190. S. 57 u. 60. Compt. rend. B. 68. S. 335 und Dingl. polyt. J. B. 198. S. 483. Bull. soc. Mulhouse B. 36. S. 264 und Dingl. polyt. J. B. 181. S. 389.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	o-Toluidin	Rosenstiehl	Bull. soc. Mulhouse B. 35. S. 260 und Dingl. polyt. J. B. 181. S. 385. Bull. soc. Mulhouse B. 36. S. 264 und Dingl. polyt. J. B. 181. S. 389. Compt. rend. B. 67. S. 45 und Dingl. polyt. J. B. 189. S. 393. Compt. rend. B. 67. S. 398 und Dingl. pol. J. B. 190. S. 57 u. 60.
„	o-Toluidin	Anilin	Anilin	Rosenstiehl	Compt. rend. B. 67. S. 45 und Dingl. polyt. J. B. 189. S. 393. Compt. rend. B. 67. S. 398 und Dingl. pol. J. B. 190. S. 57 u. 60. Compt. rend. B. 68. S. 335 und Dingl. polyt. J. B. 190. S. 483. Ber. d. chem. Ges. 1876. S. 441.
„	o-Toluidin	o-Toluidin	o-Toluidin	Rosenstiehl	Bull. soc. Mulh. B. 41. S. 217 und Dingl. polyt. J. B. 203. S. 52. Compt. rend. B. 67. S. 45 und Dingl. polyt. J. B. 189. S. 393. Ber. d. chem. Ges. 1879. S. 381. „ „ „ „ 1876. S. 441.
„	p-Toluidin	Diphenylamin	Diphenylamin	A. W. Hofmann	Compt. rend. B. 58. S. 1131.
„	p-Toluidin	Diphenylamin	Diphenylamin	R. Meldola	Chem. News. B. 47. S. 146.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	o-Toluidin	Th. Coupier	Bull. soc. chim. Paris. B. 6. S. 500 und Dingl. polyt. J. B. 181. S. 385.
„	Technisches Xylidin			Th. Coupier	l. c.
„	Metaxylidin	Anilin	Anilin	A. W. Hofmann	Ber. deutsch. chem. Ges. 1869. B. 2. S. 378.
„	m-Toluidin	o-Toluidin	o-Toluidin		
„	m-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Monnet, Nölting und Reverdin	Ber. deutsch. chem. Ges. 1879. B. 12. S. 445.
„	p-Toluidin	m-Toluidin	Anilin		
„	α-Metaxylidin	Anilin	Anilin		
„	Messidin	Anilin	Anilin		
„	α-Metaxylidin	o-Toluidin	o-Toluidin	Rosenstiehl und Gerber	Compt. rend. B. 94. S. 1319 und Chem. Centralbl. 1882. S. 490.
„	α-Metaxylidin	γ-Metaxylidin	γ-Metaxylidin		

Dehydrirmittel	Alkaloidgemisch			Autor	Litteratur
Arsensäure	p-Toluidin	o-Chlor-Anilin	o-Chloranilin	Heumann und Heidlberg	Ber. D. chem. Ges. 1886. B. 19. S. 1989.
Jodsäure	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Ch. Lauth	Examen d. matières colorantes p. E. Kopp. 1861. S. 102.
Molybdänsäure	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	A. Fröhde	Wagn. J. B. 1868. S. 643.
Uebermangansäure	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	C. G. Williams	Rep. pat. inv. Jan. 1860. S. 70.
Chromsäure	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	G. Delvaux	Dingl. polyt. J. B. 177. S. 57.

Aehnliche Wirkungen wie die O-abgebenden Säuren üben auch Superoxyde in Gegenwart einer Säure auf Basengemische aus. So gibt — wie D. Price[1]) mittheilt — Anilinöl in schwefelsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd das Fuchsin.

Auch die Salze leicht reducirbarer Metalle wirken dehydirend.

Dehydrirmittel	Alkaloidgemisch			Autor	Litteratur
Quecksilberoxydulnitrat	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Renard frères	Franz. Pat. v. 19. Nov. 1859.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Gerber-Keller	„ „ v. 7. Sept. 1860.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Th. O. Perkin	Dingl. pol. J. B. 159. S. 133.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	A. Schlumberger	„ „ „ B. 157. S. 292.
Quecksilberoxydnitrat	p-Toluidin	o Toluidin	Anilin	Renard frères	Franz. Pat. v. 19. Nov. 1859.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Gerber-Keller	„ „ v. 29. Okt. 1859.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Geigy und Häussler	Wagn. J. B. 1864. S. 536.
„	p-Toluidin	o Toluidin	Anilin	Vohl	„ „ 1865. S. 601.
Quecksilberacetat	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	G. Williams	Lond. Journ. arts. Nov. 1863. S. 268.
Quecksilbersulfat	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Renard frères	Franz. Pat. v. 19. Nov. 1859.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Brooman	Lond. Journ. arts. Aug. 1860. S. 87.
Quecksilberchlorat	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Renard frères	Franz. Pat. v. 26. Nov. 1859.
Quecksilberbromat	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Renard frères	l. c.
Quecksilberjodat	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Renard frères	l. c.
Quecksilberphosphat	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	C. G. Williams	Lond. Journ. arts. Nov. 1863. S. 268.
Zinnoxydulsulfat	p-Toluidin	o Toluidin	Anilin	Renard frères	Franz. Pat. v. 19. Nov. 1859.
Zinnoxydsulfat	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Renard frères	l. c.
Silbernitrat	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Renard frères	l. c.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	A. Schlumberger	Dingl. pol. J. B. 157. S. 292.
Salpetersaur. Eisenoxyd	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Renard frères	Franz. Pat. v. 26. Nov. 1859.
„	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Brooman	Lond. Journ. arts. Aug. 1860. S. 87.
Nickelnitrat	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Gratrix	Lond. Journ. arts. July 1861. S. 28.
Urannitrat	p-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	Renard frères	Franz. Pat. v. 26. Nov. 1859.

[1]) Engl. Pat. v. 25. Mai 1859 u. Rep. pat. inv. 1859. S. 159.

Geschichtliches. A. W. Hofmann[1]) hat im Jahre 1843 aus Anilinöl und Salpetersäure Roth entstehen sehen. Er ist daher der Erste, welcher wohl mit einer O-abgebenden Materie ein Rosanilin bereitet hat. Die Behandlung von Rothöl mit Quecksilbernitrat hat Louis Durand[2]) zur Darstellung von Fuchsin im Jahre 1858 geführt. Seitdem hat man die in der Tabelle aufgezählten Basengemische auf rosanilinartige Farbstoffe verarbeiten gelernt.

Zeit	Autor	Alkaloidgemisch			Muthmassliches Rosanilin	Litteratur
1860	E. Franc	p-Toluidin	o-Toluidin	o-Toluidin	Triamido-Phenylditolylkarbinol	Franz. Pat. v. 3. Juli 1860.
1864	A. W. Hofmann	p-Toluidin	Diphenylamin	Diphenylamin	Diphenyl-Pararosanilin	Compt. rend. B. 58. S. 1131.
1866	Rosenstiehl	p-Toluidin	o-Toluidin	o-Toluidin	Triamido-Phenylditolylkarbinol	l. c.
„	Rosenstiehl	p-Toluidin	Anilin	Anilin	Pararosanilin	l. c.
1868	Rosenstiehl	o-Toluidin	Anilin	Anilin	?	l. c.
„	Rosenstiehl	o-Toluidin	o-Toluidin	o-Toluidin	?	
1869	A. W. Hofmann	m-Xylidin	Anilin	Anilin	Triamido-Tolyldiphenylkarbinol	Ber. D. chem. Ges. 1869. B. 2. S. 378.
1879	Monnet, Nölting und Reverdin	m-Toluidin	o-Toluidin	o-Toluidin	C_{21} . . .	Ber. D. chem. Ges. 1879. B. 12. S. 445.
		m-Toluidin	o-Toluidin	Anilin	C_{20}	
		p-Toluidin	m-Toluidin	Anilin	C_{20}	
1882	Rosenstiehl und Gerber	α-Metaxylidin	Anilin	Anilin	C_{20} . . .	Compt. rend. B. 94. S. 1319 und Chem.Centralbl. 1882 S. 490.
		Messidin	Anilin	Anilin	C_{21} . . .	
		α m-Xylidin	o-Toluidin	o-Toluidin	C_{22} . . .	
		α m-Xylidin	γ m-Xylidin	γ m-Xylidin	C_{24} . . .	
1886	Heumann und Heidlberg	p-Toluidin	o-Chloranilin	o-Chloranilin	Dichlor-Pararosanilin	Ber. D. chem. Ges. 1886. B. 19. S. 1989.

Aufbau der Rosaniline aus 1 Mol. eines (am Stickstoff) C_I substituirten Anilins und 2 Mol. einer aromatischen Base.

Synthese von Rosanilinen aus N-methylirten Anilinen unter Mitwirkung der Halogene.

Bringt man das Monomethyl-Anilin oder dessen N-substitutionsprodukte vom allgemeinen Typus:

$$C_6H_5 \cdot N{<}^{CH_3}_{R}$$

mit Halogenen oder Halogen abgebenden Agentien zusammen, so entstehen Rosaniline. Unter der Annahme, dass die N-methylirte Basis das Methyl in veränderter Form

[1]) Ann. Chem. Pharm. B. 47. S. 73.

[2]) La Fuchsine. B. II. S. 248.

verliert und die mit negativen Elementen ausgestattete C_I-gruppe 3 Mol. Amin verknüpft, hat man die Entstehung des Methylviolett aus Dimethylanilin zu erklären gesucht.

Methylviolett bereitet man mit Kupferchlorid aus jener Base. Der Aufbau des Hauptbestandtheils der Farbe, des Pentamethyl-Pararosanilins, erklärt sich zwanglos, wenn man in erster Linie das Entstehen eines methylirten Trichlormethylanilins voraussetzt:

$$C_6H_5 \cdot N \begin{array}{l} \diagup C \begin{array}{l} \diagup Cl \\ -Cl \\ \diagdown Cl \end{array} \\ \diagdown CH_3 \end{array}$$

Dieses wird sich mit 1 Mol. Dimethylanilin umsetzen und das Analogon des Caro-Kern'schen Blau [1]) erzeugen:

$$C \left\{ \begin{array}{l} -Cl \quad C_6H_5 \cdot N \cdot CH_3 \\ - \underline{\qquad\quad} \diagup \\ -Cl \\ -Cl \end{array} \right. + H \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 = HCl + C \left\{ \begin{array}{l} -C_6H_4 \cdot N <^{CH_3}_{H} \\ - \underline{\qquad\quad} \wedge Cl \\ -Cl \\ -C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{array} \right.$$

welches mit einem anderen Molekul Dimethylanilin das Pentamethyl-Pararosanilin hervorgehen lassen wird;

$$C \left\{ \begin{array}{l} -C_6H_4 \cdot N \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ -H \end{array} \\ - \underline{\qquad\quad} \diagup \diagdown Cl \\ -C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ -Cl \end{array} \right. + H \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 = HCl + C \left\{ \begin{array}{l} -C_6H_4 \cdot N \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ -H \end{array} \\ - \underline{\qquad\quad} \diagup \diagdown Cl \\ -C_6H_4N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{array} \right.$$

Jenes nächst niedere Homologe des Caro-Kern'schen Farbstoffs wird, wenn andere Basen neben Dimethylanilin sich vorfinden, event. mit diesen sich vereinigen und beispielsweise mit Monomethylanilin das Tetramethyl-, mit Anilin das Trimethyl-, mit Methylphenylanilin das Tetramethylphenyl-Pararosanilin bilden.

Aus reinem Phenylmethylanilin wird gemäss den Gleichungen:

$$C_6H_5 \cdot N <^{CH_3}_{C_6H_5} + 6\,CuCl_2 = 3\,HCl + 6\,CuCl + C_6H_5 \cdot N <^{CCl_3}_{C_6H_5}$$

$$C \left\{ \begin{array}{l} -Cl \quad C_6H_5 \cdot N \cdot C_6H_5 \\ - \underline{\qquad\quad} \diagup \\ -Cl \\ -Cl \end{array} \right. + H \cdot C_6H_4 \cdot N <^{CH_3}_{C_6H_5} = HCl + C \left\{ \begin{array}{l} -C_6H_4 \cdot N \begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ -H \end{array} \\ - \underline{\qquad\quad} \diagup \diagdown Cl \\ -C_6H_4 \cdot N <^{CH_3}_{C_6H_5} \\ -Cl \end{array} \right.$$

$$C \left\{ \begin{array}{l} -C_6H_4 \cdot N \begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ -H \end{array} \\ - \underline{\qquad\quad} \diagup \diagdown Cl \\ -C_6H_4 \cdot N <^{CH_3}_{C_6H_5} \\ -Cl \end{array} \right. + H \cdot C_6H_4 \cdot N <^{CH_3}_{C_6H_5} = HCl + C \left\{ \begin{array}{l} -C_6H_4 \cdot N \begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ -H \end{array} \\ - \underline{\qquad\quad} \diagup \diagdown Cl \\ -C_6H_4 \cdot N <^{CH_3}_{C_6H_5} \\ -C_6H_4 \cdot N <^{CH_3}_{C_6H_5} \end{array} \right.$$

---

[1]) Vergl. deutsch. Pat. Nr. 27,789 v. 18. Dez. 1883.

das Dimethyl-Triphenyl-Triamidotriphenylkarbinol, resp. dessen Chlorhydrat entstehen. Alle anderen N-Substitutionsprodukte des Monomethylanilins werden sich den Halogen abgebenden Agentien gegenüber ähnlich verhalten.

Geschichtliches. Ch. Lauth[1]) hat als der Erste im Jahre 1861 im Sinne des eben Mitgetheilten das Methylanilin in violetten Farbstoff umgewandelt. 1866 haben Poirrier und Chappat[2]), bezw. deren Chemiker Bardy das von letzterem bereitete technische Methylanilin im Grossen auf Violett verarbeitet. Zur Ueberführung des aus Anilin, Mono- und Dimethylanilin bestehenden Basengemisches haben die Genannten eine Reihe von Halogen abgebenden Stoffen, bezw. Stoffgemischen als tauglich befunden. Dieses Dehydrirverfahren war aber der Industrie erst dann gesichert, nachdem Lauth im Kupferchlorid das zweckmässigste Umwandlungsagens erkannt hatte. Viele andere Mittel und auch andere Basen sind seitdem — wie die Tabelle ersichtlich macht — zu industriellen Verarbeitungszwecken in Vorschlag gebracht worden.

(Tabelle Seite 24.)

Technisches. Zur Dehydrirung der Methylaniline bedient man sich zweckmässig des Kupferchlorids. Man mischt letzteres mit Kochsalz (1 : 20), versetzt mit der in Essigsäure oder Phenol gelösten Base und erwärmt das Ganze auf ca. 50°. Sobald die Masse gar gebacken ist, extrahirt man die Schmelze mit Wasser, zersetzt die im Rückstande verbleibende Farbstoffkupferverbindung mit Schwefelnatrium, filtrirt, wäscht und entzieht dem Rückstande den Farbstoff mit verdünnter Säure, bezw. auch mit Alkohol, mit Anilin u. s. w., je nach den Löslichkeitsverhältnissen der Farbstoffbase.

Synthese von Rosanilinen aus Methylanilinen unter Mitwirkung O-abgebender Mittel.

Wie gegen Halogene verhalten sich die N-methylirten Aniline gegen den Sauerstoff. Lässt man eine O-abgebende Säure oder eine in Sauerstoff und Säure spaltbare Verbindung auf N-methylirte Aniline einwirken, so gehen Rosanilinfarbstoffe hervor.

Dimethylanilin und Arsensäure geben Pentamethyl-Pararosanilin. Wahrscheinlich bildet sich zunächst ein Ester der Arsensäure, bezw. der arsenigen Säure mit der Substanz

$$C_6H_5 \cdot N \begin{cases} C \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} \\ CH_3 \end{cases}$$

Aus diesem Ester wird dann — durch Substitution — mit Dimethylanilin der Farbstoff entstehen:

$$C_6H_5 \cdot N \begin{cases} C \begin{cases} OR \\ OR \\ OR \end{cases} \\ CH_3 \end{cases} + 2\,H \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 = 2\,ROH + C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N <^{CH_3}_{H} \\ - \text{———} \wedge O \cdot R \end{cases}$$

---

[1]) Monit. scientif. 1861. S. 336.

[2]) Bull. soc. chim. Paris. B. 6. S. 502 u. J. B. 1866. S. 903.

Zeit	Autor	Alkaloid-Gemisch	Dehydrirmittel	Reaktions-Produkt	Litteratur
1861	Ch. Lauth	Methylanilin		Methylviolett	Monit. scientif. 1861. S. 336.
1866	Poirrier und Chappat	Technisches Methylanilin	Zinnchlorid	"	Bull. soc. chim. Paris. B. 6. S. 502 u. J. B. 1866. S. 903.
"		"	Jod und chlorsaures Kali	"	
"	"	"	Quecksilberchlorid u. Kaliumchlorat	"	
"	"	"	Quecksilberjodid u. Kaliumchlorat	"	
"	"	"	Benzolhexachlorid (?)	"	
1867	Ch. Lauth	Methylanilin	Salzsäure, Luftsauerstoff und Sand	"	Bull. soc. chim. Paris. B. 7. S. 363 [u. J. B. 1867. S. 961.
"	"	"	Kupferchlorid	"	Vgl. namentl. auch: Wurtz: Progrès de l'ind. d. mat. color. 1876. S. 82 u. Dictionn. chim. Suppl. I. S. 153; R. Meyer: Handb d. chem. Technologie von Bolley B. 5. S. 661.
1870	Ch. Bardy	Methyl-Phenyl-Anilin	Dreifachchlorkohlenstoff ($C_2 Cl_6$)	Dimethyl-Triphenyl-Triamido-triphenylkarbinol	Franz. Pat. vom 31. Jan. 1870 und Dingl. pol. Journ. B. 197. S. 381 u. B. 198. S. 358.
"	"	"	Jod		
"	"	"	Metallbromüre	"	
"	"	"	Metalljodüre	"	
"	"	"	Eisenchlorid	"	
1873	A. W. Hofmann	Dimethylanilin	$Cu (NO_3)_2 + Na Cl +$ Sand	Methylviolett	Ber. d. chem. Ges. 1873. B. 6. S. 357.
1876	Ch. Girard und E. Willm	Gemenge von Mono- u. Dimethylanilin	$Cu Cl_2$	Trimethyl-Pararosanilin	Bull. soc. chim. Paris. B. 25 S. 200 und J. B. 1876. S. 706.
"	F. Goppelsroeder	Dimethylanilin	Cl durch Electrolyse aus H Cl	Methylviolett	Compt. rend. B. 82. S. 1199 u. J. B. 1876. S. 129.
1877	Brunner und Brandenburg	"	Brom	Brom-Methylviolett	Ber. d. chem. G. 1877. B. 10. S. 1845.
1878	E. Nölting, F. Reverdin und P. Monnet	Monomethylanilin	Kupferchlorid	Dimethyl-Pararosanilin	Ber. d. chem. G. 1878. B. 11. S. 2278.
"		Dimethylanilin	"	Pentamethyl-Pararosanilin	
"		Monomethyl-o-Toluidin	"	Dimethyl-Triamido-Tritolylkarbinol	
"	"	Dimethyl-o-Toluidin	"	Pentamethyl-Triamido-Tritolylkarbinol	
1879	H. Hassenkamp	Dimethylanilin	Benzolsulfochlorid	Methylviolett	Ber. d. chem. G. 1879. B. 12. S. 1275.
1884	E. Erlenmeyer	Dimethylanilin und Anilin	Nitrobenzol, H Cl und $Fe Cl_2$	Parafuchsin	
"	"	" u. Diphenylamin	Kupferchlorid	?	Deutsch. Pat. Nr. 30,357 v. 21. Febr. 1884.
"	"	" u. Methyldiphenylamin	"	?	
"	"	" u. Aethyldiphenylamin	"	?	
"	"	" u. Benzyldiphenylamin	"	?	
"	"	" u Phenyl-Alphanaphtylamin	"	?	

Geschichtliches. Diese Methode der Rosanilinfarbenerzeugung entdeckte Ch. Lauth[1]) im Jahre 1861. Er bereitete Methylviolett aus Methylanilin mit Arsensäure. Später nahm man an Stelle dieser Säure andere Dehydrirmittel, anstatt Methylanilin andere Amine, bezw. auch Basengemische. Die Tabelle besagt das Weitere:

Zeit	Autor	Basen	Dehydrirmittel	Product	Litteratur
1867	Ch. Lauth	Methylanilin	Kupfernitrat	Violett	Bull. soc. chim. Paris B. 7 S. 363 und J. B. 1867. S. 961.
„	„	„	Quecksilberacetat	Violett	
1870	Ch. Bardy	Methyldiphenylamin	Arsensäure	Dimethyl-Triphenyl-Triamidotriphenylkarbinol	Franz. Pat. v. 31. Jan. 1870 u. Dingl. polyt. Journ. B. 197. S. 381 u. B. 198. S. 358.
„	„	„	Salpetersäure		
„	„	„	Pikrinsäure		
„	„	„	Nitrate		
1873	A. W. Hofmann	Methylanilin	$CuSO_4 + KClO_3$ + Sand		Ber. d. chem. Ges. 1873. B. 6. S. 357. Vergl. auch Wurtz: Progrès de l'indust. d. mat. color. 1876. S. 85.
1884	E. Erlenmeyer	Methylanilin und Anilin	Arsensäure	Pararosanilin	Dtsch. Pat. Nr. 30,357 v. 21. Febr. 1884.

Synthese von Rosanilinen aus N-methylirten Anilinen unter der Mitwirkung gechlorter Chinone.

Gechlorte Chinone, z. B. Chloranil, geben mit Monomethylanilin und dessen N-substitutionsprodukten Rosanilinfarbstoffe. Dimethylanilin mit Chloranil zusammengebracht gibt Pentamethyl-Pararosanilin. Man muss annehmen, dass das Chloranil sich zunächst — unter Bildung eines Aethers — ans Dimethylanilin anlagert:

$$C_6H_5N{<}^{CH_3}_{CH_3} + 3\,C_6Cl_4\left\{\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}\right\} = C_6H_5\cdot N{<}\begin{matrix}C\begin{cases}-O\cdot C_6Cl_4\cdot OH\\-O\cdot C_6Cl_4\cdot OH\\-O\cdot C_6Cl_4\cdot OH\end{cases}\\CH_3\end{matrix}$$

Aus dem Aether wird dann der Farbstoff gemäss den folgenden Gleichungen sich aufbauen:

$$C\begin{cases}-O\cdot C_6Cl_4\cdot OH\\-O\cdot C_6Cl_4\cdot OH\\-O\cdot C_6Cl_4\cdot OH\\ \quad C_6H_5\\ -\text{———}N-CH_3\end{cases} + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = C_6Cl_4{<}^{OH}_{OH} + C\begin{cases}-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-O\cdot C_6Cl_4-OH\\-\text{———}\,|\\-C_6H_4\cdot N{<}\begin{matrix}O\cdot C_6Cl_4-OH\\H\\CH_3\end{matrix}\end{cases}$$

[1]) Monit. scientif. 1861. S. 336.

$$C \begin{cases} -C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ -O \cdot C_6Cl_4 \cdot OH \\ - \overline{\quad\quad} \big| \diagup O \cdot C_6Cl_4 - OH \\ -C_6H_4 \cdot N \!-\! H \\ \quad\quad\quad \diagdown CH_3 \end{cases} + H \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 = C \begin{cases} -C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4 \cdot N{<}^{CH_3}_{H} \\ - \overline{\quad\quad} \wedge \\ \quad\quad\quad O \cdot C_6Cl_4 - OH \end{cases} + C_6Cl_4{<}^{OH}_{OH}$$

Geschichtliches. Dass gechlorte Chinone mit methylirten Anilinen Rosaniline hervorgehen lassen, fand Ph. Greiff[1]) im Jahre 1879. Nach Meister, Lucius und Brüning[2]), den Eignern des Greiff'schen Verfahrens, kann man laut Patent das Monomethylanilin, das Dimethylanilin und das Methyldiphenylamin sowohl mit Trichlor- wie mit Tetrachlorchinon in Farbstoffe umwandeln.

Technisches. Base und Chinon werden (allmählich) gemischt und unter Umrühren erwärmt. Von der Reaktionsfähigkeit des Amins hängt der Grad der Schmelztemperatur ab. Sie liegt zwischen 60—130°.

Aufbau der Rosaniline aus 1 Mol. eines N-benzylirten Amins und 1 Mol. einer aromatischen Base.

Synthese von Rosanilinen aus N-benzylirten Basen unter der Mitwirkung dehydrirend wirkender Agentien.

Eine Reihe N-benzylirter Basen reagiren mit Halogenen, bezw. auch mit Sauerstoff unter Farbstoffbildung. Benzylanilin gibt z. B. mit Chlor ein Grün. Die Entstehung desselben erklärt sich einfach:

$$C \begin{cases} -C_6H_5 \\ -H \\ -H \\ - \overline{\quad\quad} N - H \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad C_6H_5 \end{cases} + Cl_3 = HCl + C \begin{cases} -C_6H_5 \\ -Cl \\ -C_6H_4 \cdot N \begin{matrix} \diagup H \\ -H \\ \diagdown Cl \end{matrix} \\ - \overline{\quad\quad} \diagup \end{cases}$$

$$C \begin{cases} -C_6H_5 \\ -Cl \\ -C_6H_4 . N \begin{matrix} \diagup H \\ -H \\ \diagdown Cl \end{matrix} \\ - \overline{\quad\quad} \diagup \end{cases} + H \cdot C_6H_4 \cdot N{<}^{H}_{C_7H_7} = HCl + C \begin{cases} -C_6H_5 \\ -C_6H_4 \cdot N{<}^{H}_{C_7H_7} \\ -C_6H_4 \cdot N \begin{matrix} \diagup H \\ -H \\ \diagdown Cl \end{matrix} \\ - \overline{\quad\quad} \diagup \end{cases}$$

Geschichtliches. Poirrier, Bardy und Lauth[3]) verarbeiteten im Jahre 1869 zum ersten Male benzylirte Amine. Sie haben zur Darstellung dieser Basen wahrscheinlich nicht reines, sondern Benzalchlorid haltiges Benzylchlorid angewendet. Neben den N-benzylirten Basen

$$R - N{<}^{R_1}_{C_7H_7}$$

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1879. B. 12. S. 1610.

[2]) Deutsch. Pat. Nr. 8251 v. 24. Juni 1879.

[3]) Franz. Pat. Nr. 2818 v. 28. Sept. 1869.

dürften daher jene als Benzylanilin, Benzyldiphenylamin u. s. w. bezeichneten Präparate auch Leukobasen [1]) und amidirte Diphenylmethane:

$$C\begin{cases} -C_6H_5 \\ -R\cdot N\!<^{R}_{R} \\ -R\cdot N\!<^{R}_{R} \\ -H \end{cases} \qquad\qquad C\begin{cases} -C_6H_5 \\ -H \\ -H \\ -R\cdot N\!<^{R}_{R} \end{cases}$$

enthalten haben. Gleiches dürfte auch von später dargestellten Benzylbasenpräparaten gelten. Dennoch darf man annehmen, dass die wirklichen N-benzylirten Amine im Sinne des oben Erläuterten verändert werden, wobei es dahingestellt bleibt, ob die also erzeugten Farbstoffe durch Abspaltung von Substituenten nicht noch weiteren Veränderungen anheimfallen.

Folgende als Benzylbasen bezeichneten Präparate sind durch Sauerstoff, bezw. Halogene dehydrirt worden.

Zeit	Autor	Basen	Dehydrirmittel	Litteratur
1869	Poirrier, Bardyu Lauth	Benzylanilin	Chlor	Franz. Pat. Nr. 2818 v. 28. Sept. 1869.
„		Dibenzylanilin	Brom	
„	„	Benzyltoluidin	Jod	
„	„	Dibenzyltoluidin	Salpetersäure	
„	„		Arsensäure	
„	„		Chlorate	
„	„		Nitrate	
1870	Girard und de Laire	Benzyldiphenylamin	C_2Cl_6	Monit. scientif. 1870. S. 200 u. Dingl. polyt. Journ. B. 195, S. 377.
„		Benzylphenyltolylamin		
„	„	Benzylditolylamin		
1877	R. Meldola	Benzyldiphenylamin	Arsensäure	Chem. News. B. 45. S. 127 und Ber. Deutsch. chem. Ges. 1881. B. 14. S. 1385.
1879	Meister, Lucius und Brüning	Benzyldiphenylamin	Trichlorchinon	Deutsch. Patent Nr. 8251 vom 24. Juni 1879.
„		„	Tetrachlorchinon	
„	F. de Lalande	Sulfosäuren des:	$K_2Cr_2O_7$	Deutsch. Patent Nr. 9569 vom 25. Juli 1879.
„	„	Dibenzylanilin	$KMnO_4$	
„	„	Dibenzyltoluidin	$CuCl_2$	
„	„	Benzyldiphenylamin		

[1]) Vergl. R. Meldola, Chem. Soc. Journ. B. 41. S. 187.

Synthese von Rosanilinen aus paranitrobenzylirten aromatischen Basen secundärer und tertiärer Natur und den Halogensalzen aromatischer Amine unter Mitwirkung von Eisenoxydulverbindungen.

Wird eine Mischung von:

1 Mol. eines p-nitrobenzylirten Amins $C_6H_5\cdot N<^{CH_2}_{R}\cdot C_6H_4\cdot NO_2$

mit 1 Mol. eines Aminchlorhydrates $C_6H_5\cdot N<^{R_I}_{R_{II}}\cdot HCl$

und 1 Mol. Fe_2Cl_4

auf 120—150 ° erhitzt, so bilden sich Rosanilinfarbstoffe. Dieselben sind rein primärer Natur, wenn $R = R_I = R_{II} = H$ ist, sie sind primär und zugleich secundär, wenn R und R_I Alkylreste darstellen und $R = H$ ist, sie enthalten primäre, secundäre und tertiäre Amidgruppen, wenn R, R_I und R_{II} Kohlenwasserstoffreste bedeuten u. s. f. Bei der Einwirkung von 1 Mol. p-Nitrobenzylanilin auf 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Eisenchlorür entsteht das Parafuchsin. Unter dem Einflusse der HCl des Anilinchlorhydrates und des leicht Cl aufnehmenden Eisenchlorürs dürfte zunächst die Nitrogruppe des Nitrobenzylanilins reducirt werden:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NO_2 \\ -H \\ -H \qquad C_6H_5 \\ -\text{———}\overset{|}{N}-H \end{array}\right. + 6HCl + 3Fe_2Cl_4 = 2H_2O + 3Fe_2Cl_6 + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -H \\ -H \qquad C_6H_5 \\ -\text{———}\overset{|}{N}-H \end{array}\right.$$

Das so entstehende Amidobenzylanilin wird dann durch das leicht Cl abgebende Eisenchlorid in Diamidobenzophenonchlorid umgewandelt:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -H \\ -H \qquad C_6H_5 \\ -\text{———}\overset{|}{N}-H \end{array}\right. + 2Fe_2Cl_6 = 2HCl + 2Fe_2Cl_4 + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -Cl \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -\text{———}\wedge Cl \end{array}\right.$$

welches sich mit Anilin zu Parafuchsin vereinigen dürfte:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -Cl \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -\text{———}\wedge Cl \end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot NH_2 = HCl + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -\text{———}\wedge Cl \end{array}\right.$$

Nach demselben Modus wird aus p-Nitrobenzyl-Diphenylamin und salzsaurem Diphenylamin ein Diphenyl-Pararosanilin hervorgehen:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NO_2 \\ -H \\ -H \qquad C_6H_5 \\ -\text{———}\overset{|}{N}-C_6H_5 \end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N\left\langle\begin{array}{l} Cl \\ H \\ H \\ C_6H_5 \end{array}\right. - 3H - O_2 = C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_5} \\ -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_5} \\ -\text{———}\wedge Cl \end{array}\right.$$

Geschichtliches. Die ersten Angaben über Darstellung von Farbstoffen, deren Aufbau im Sinne des eben Ausgeführten erfolgt sein dürfte, rühren von Lembach und Schleicher[1]) her, welche beim Erhitzen von p-Nitrobenzylidenchlorid mit secundären oder tertiären aromatischen Aminen und Fe_2Cl_6 die Bildung von Farbsubstanzen beobachteten. Später bereitete Ph. Greiff[2]) Rosaniline aus primären Aminen, indem er auf 2 Mol. des salzsauren Salzes 1 Mol. paranitrites Benzylchlorid und 1 Mol. $FeCl_2$ reagiren liess.

H. Baum[3]) ist die Erweiterung der Reaktion zu danken. Dieser Techniker erzeugt nicht — wie Lembach und Schleicher — die paranitrobenzylirten Amine und die Farbstoffe in einer Operation, er stellt vielmehr die Nitrobenzylamine für sich dar und lässt auf 1 Mol. derselben 1 Mol. salzsaures Amin in Gegenwart von $FeCl_2$ einwirken. In der Tabelle sind diejenigen p-nitrobenzylirten aromatischen Amine und Basen aufgezählt, welche Baum für condensationstauglich erachtet hat.

Paranitrobenzylirte Amine	Amine
p-Nitrobenzyl-Anilin	Anilin
p-Nitrobenzyl-Methyl-Anilin	Methyl-Anilin
p-Nitrobenzyl Aethyl-Anilin	Aethyl-Anilin
p-Nitrobenzyl-Phenyl-Anilin	Benzyl-Anilin
p-Nitrobenzyl-Benzyl-Anilin	Phenyl-Anilin
p-Nitrobenzyl-Orthotoluidin	Methyl-Phenyl-Anilin
p-Nitrobenzyl-o-Tolyl-Anilin	Aethyl-Phenyl-Anilin
p-Nitrobenzyl-o-Tolyl-Orthotoluidin	Benzyl-Phenyl-Anilin
p-Nitrobenzyl-Paraxylidin	Dibenzyl-Anilin
p-Nitrobenzyl-Aethyl-Paraxylidin	Orthotoluidin
p-Nitrobenzyl-Methyl-Paraxylidin	Aethyl-Orthotoluidin
p-Nitrobenzyl-Metaxylidin	Methyl-Orthotoluidin
p-Nitrobenzyl-Methyl-Metaxylidin	Benzyl-Orthotoluidin
p-Nitrobenzyl-Aethyl-Metaxylidin	Tolyl-Orthotoluidin
	Aethyl-Tolyl-Orthotoluidin
	Methyl-Tolyl-Orthotoluidin
	Benzyl-Tolyl-Orthotoluidin
	o-Tolyl-Phenyl-Orthotoluidin
	Dibenzyl-Orthotoluidin
	Paraxylidin
	Metaxylidin

Aufbau der Rosaniline aus 1 Mol. einer zweimal phenylirten C_I-Verbindung und 1 Mol. einer aromatischen Base.

Synthese von Rosanilinen aus Amidobenzophenonen und aromatischen Aminen unter Mitwirkung Halogen tragender Substanzen.

Die Verbindungen, welche aus der Wechselwirkung zwischen amidirten Benzophenonen und reaktionsfähigen Halogenträgern hervorgehen, verhalten sich im All-

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 14,945 v. 21. Aug. 1880.
[2]) Deutsch. Pat. Nr. 15,120 v. 26. Jan. 1881 u. Zusatzpat. Nr. 19,304 v. 3. Febr. 1882.
[3]) Deutsch. Pat. Nr. 41,929 v. 27. März 1886.

gemeinen wie Ketonhalogenüre vom Typus des Dioxybenzophenonchlorids. Je nach der Natur des Halogen tragenden Vehikels wird aus einem Amidoketon ein einfaches Ketonhalogenür oder aber ein Additionsprodukt der Wechselprodukte entstehen. Ersteres wird sich bilden, wenn sich die Ingredienzien umsetzen, letzteres wenn sie sich addiren. Da die der Einwirkung entstammenden Substanzen Farbstoffnatur besitzen, sich aber gleichwohl wie Ketonhalogenüre, bezw. deren Abkömmlinge verhalten, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass dem beispielsweise aus Tetramethyldiamidobenzophenon und PCl_3 bezw. $POCl_3$ bereitbaren Blau die Formel

$$C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - Cl \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - \text{———}\wedge Cl \end{cases} \quad \text{oder} \quad C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - O \cdot P \begin{matrix} \diagup Cl \\ = O \\ \diagdown Cl \end{matrix} \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - \text{———}\wedge Cl \end{cases}$$

zukommt. Umsetzungs- oder Additionsprodukte verwandter Art werden entstehen, wenn Amidoketone der Einwirkung folgender Halogenträger preisgegeben werden:

1) PCl_3, PBr_3, PJ_3
2) PCl_5, PBr_5
3) $POCl_3$, $POBr_3$, $PSCl_3$
4) $COCl_2$, $C \begin{matrix} \diagup Cl \\ = O \\ \diagdown O \cdot CCl_3 \end{matrix}$ und Homologe
5) Al_2Cl_6, Fe_2Cl_6.

Jene reaktionsfähigen, ephemären Farbstoffe wirken mit tertiären aromatischen Aminen derart zusammen, dass der an C gebundene saure Rest unter Bildung von Halogenwasserstoff, bezw. einer Oxysäure austritt und ein Rosanilin entstehen lässt. Oft ist es nöthig, dem aus gleichen Molekulen Keton und Halogenträger hervorgehenden Reaktionsprodukte weitere Mengen von letzterem zuzufügen, um die Reaktion im Sinne der Friedel-Craft'schen Synthesen durchzuführen. So reagirt der aus Dimethylamidobenzophenon und PCl_3 entstehende Farbstoff nach Wegnahme begleitender Substanzen ohne alles Weitere mit Dimethylanilin unter Bildung von Malachitgrün, während der aus Tetramethyldiamidobenzophenon und PCl_3 hervorgehende Farbstoff nach der Isolirung, mit Methylanilin allein nicht reagirt und mit letzterem erst dann in Wechselwirkung tritt, wenn ein Kondensirmittel, z. B. PCl_3, Al_2Cl_6 u. s. w. der Mischung einverleibt wird.

Geschichtliches. Im Jahre 1878 gelang H. Caro und C. Gräbe[1]) aus Phenol und einem Chlorid, dessen Konstitution durch seine Darstellung aus Benzophenon und PCl_3 gegeben schien, die Synthese des Aurins. 1882 hat dann Oscar Döbner[2]) nach der Manier von Caro und Gräbe das Diamidotriphenylkarbinol dargestellt. Er erhielt dieses Violett aus Amidobenzophenon, PCl_5 und Anilin. Damit war die Schablone für den Aufbau amidirter und hydroxylirter Triphenylkarbinole gegeben und es war zu erwarten, dass mit der Entdeckung jener die Synthese dieser Hand in Hand gehe.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1878. B. 11. S. 1350.
[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1882. B. 15. S. 236.

1876 hat bekanntlich Wilhelm Michler[1]) die ersten amidirten Benzophenone spez. diamidirte entdeckt und aus Dimethylanilin und Diäthylanilin mit Chlorkohlenoxyd das Tetramethyl- und Tetraäthyl-Diamidobenzophenon bereitet. Die damals kostbaren Laboratoriumspräparate konnten indessen auch dann nicht zur Synthese von substituirten Rosanilinen reizen, als das entschleierte Bild der Atomlagerung im Rosanilin zur Verwendung dieser Ketone sowohl im Sinne der Hemilian'schen wie der Caro-Gräbe'schen Reaktion aufforderte. Erst nachdem A. Kern im Jahre 1883 das giftige und bis dahin kostbare und schwer zu handhabende Chlorkohlenoxyd zu meistern und der Industrie dienstbar zu machen verstand und glatt und unschwer die Michler'schen Ketone bereiten lehrte, war auch von technischem Gesichtspunkte aus an die Verallgemeinerung der Dioxybenzophenonchlorid-Reaktion zu denken, und in der That sieht man binnen Kurzem der fabrikatorischen Bereitung der Ketone, die fabrikmässige Darstellung der Rosaniline auf Grund der Reaktion von Caro und Gräbe folgen. Die Erweiterung dieser Reaktion auf breitester Basis ist dem einen Entdecker zu verdanken, welcher mit Kern die gemeinschaftliche Durcharbeitung des nun auch technisch zugänglich gewordenen Gebietes unternahm. Indem Caro und Kern auf tetramethylirtes, bezw. tetraäthylirtes Diamidobenzophenon PCl_3 und auf die so erhaltbaren reaktionsfähigen Zwischenprodukte tertiäre aromatische Amine wirken liessen, gelang ihnen der Erhalt einer Reihe neuer Farbstoffe. Dass andere aromatische Amidoketone sich ähnlich den schon erwähnten verhalten und das PCl_3 durch jeden anderen reaktionsfähigen Halogenträger ersetzbar ist, constatirten die Entdecker des neuen technischen Verfahrens ebenfalls.

Nachstehende Tabelle gibt ein Bild der wichtigsten Resultate der Versuche von Caro und Kern und deren Mitarbeiter, sie zeigt, welche Amidoketone, Halogenträger und tertiäre Amine in erster Linie auf ihren Gebrauchswerth geprüft und welche substituirten Rosaniline laut Patenten der Badischen Anilin- und Sodafabrik dargestellt worden sind.

(Tabelle Seite 32.)

Nach einer Mittheilung von G. Schultz und P. Julius[2]) hat Caro schon im Jahre 1883 auch auf Phenole die Halogenderivate der amidirten Benzophenone einwirken lassen. Er erhielt aus Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid und Resorcin das violett färbende Tetramethyldiamido-Dioxy-Triphenylkarbinol. Analoge Farbsubstanzen wurden 1884 in dem Laboratorium von Ewer und Pick[3]) bereitet. Nach den Angaben der Genannten kann Tetraäthyldiamido-Oxy-Triphenylkarbinol aus Phenol und Tetraäthyldiamidobenzophenonchlorid, Tetraäthyldiamido-Dioxy-Triphenylkarbinol aus Resorcin und jenem Chlorid im Beisein von Zinkchlorid dargestellt werden.

Auf Grund der Caro-Gräbe'schen Reaktion werden von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen und von der Aktiengesellschaft für chemische Industrie in Basel vorzugsweise Tetramethyldibenzyl-, Tetraäthyldibenzyl-Pararosanilin, Tetramethyl-Phenyl-Triamidoalphanaphtyldiphenylkarbinol, Pentamethylalphanaphtyl-Pararosanilin und Tetramethyl-Tolyl-Triamidoalphanaphtyldiphenylkarbinol fabrikmässig gewonnen und unter den Namen Benzylviolett B, Benzylviolett 2 B, Viktoriablau 4 R, Viktoriablau B B, Nachtblau auf den Markt gebracht.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1876. B. 9. S. 716, Michler u. Dupertuis ibid. 1876. B. 9. S. 1899 u. Michler u. Gradmann 1876. B. 9. S. 1912.

[2]) Tabellarische Uebersicht der künstl. organ. Farbstoffe. 1888. S. 54.

[3]) Deutsch. Pat. Nr. 31,321 v. 21. Aug. 1884.

Amidoketon	Amin	Halogenträger	Farbstoff	Litteratur
Tetramethyldiamidobenzophenon	Dimethylanilin	PCl_3	Hexamethyl-Pararosanilin	Deutsch. Pat. Nr. 27,789 v. 18. Dez. 1883.
"	Dimethylanilin	$POCl_3$		l. c.
"	Dimethylanilin	$COCl_2$		l. c.
"	Dibenzylanilin	$POCl_3$	Tetramethyl-Dibenzyl-Pararosanilin	l. c. u. Am. Pat. Nr. 297,415.
"	Phenylanilin	$POCl_3$	Tetramethyl-Phenyl-Pararosanilin	l. c.
"	Methyl-Phenyl-Anilin	$POCl_3$	Pentamethyl-Phenyl-Pararosanilin	l. c.
"	Dimethyl-o-Anisidin	$POCl_3$	Hexamethyl-Triamidodiphenylanisylkarbinol	l. c.
"	Phenyl-Alphanaphtylamin	$POCl_3$	Tetramethyl-Phenyl-Triamidonaphtyldiphenylkarbinol	l. c. u. Am. Pat. Nr. 297,414.
"	Alphanaphtyl-Methyl-Anilin	$POCl_3$	Pentamethyl-Naphtyl-Pararosanilin	l. c. u. Am. Pat. Nr. 308,748.
"	Benzyl-Phenyl-Anilin		Tetramethyl-Benzyl-Phenyl-Pararosanilin	l. c. u. Am. Pat. Nr. 346,022.
Tetraäthyldiamidobenzophenon	Diäthylanilin	PCl_3	Hexaäthyl-Pararosanilin	l. c.
"	Diamylanilin	$POCl_3$	Tetraäthyl-Diamyl-Pararosanilin	l. c.
"	Phenyl-Alphanaphtylamin		Tetraäthyl-Phenyl-Triamidonaphtyldiphenylkarbinol	l. c. u. Am. Pat. Nr. 297,413.
"	Dibenzylanilin		Tetraäthyl-Dibenzyl-Pararosanilin	l. c. u. Am. Pat. Nr. 297,416.
"	Methyldiphenylamin		Tetraäthyl-Methyl-Phenyl-Pararosanilin	l. c. u. Am. Pat. Nr. 353,264.
"	Benzyl-Phenylanilin		Tetraäthyl-Benzyl-Phenyl-Pararosanilin	l. c. u. Am. Pat. Nr. 353,265.
Dimethylamidobenzophenon	Dimethylanilin	PCl_3	Tetramethyl-Diamido-Triphenylkarbinol	l. c.
Tetramethyldiamidobenzophenon	Dimethylanilin	$C{=}O \begin{smallmatrix} /Cl \\ \backslash O\,.\,C_2Cl_5 \end{smallmatrix}$	Hexamethyl-Pararosanilin	Deutsch. Pat. Nr. 29,962 v. 1. Juni 1884. Zusatz zu Nr. 27,789.
"	Thiodiphenylamin	$POCl_3$	Tetramethyl-Thiophenyl-Pararosanilin	Deutsch. Pat. Nr. 36,818 v. 29. Dez. 1885.
"	Methyl-Thiodiphenylamin	$POCl_3$	Pentamethyl-Thiophenyl-Pararosanilin	l. c.
"	Dimethyl-Alphanaphtylamin	$POCl_3$	Hexamethyl-Triamidonaphtyldiphenylkarbinol	Deutsch. Pat. Nr. 27,789 v. 18. Dez. 1883.
"	Alphanaphtylamin	$POCl_3$	Tetramethyl-Triamidonaphtyldiphenylkarbinol	l. c.
"	p-Tolyl-Alphanaphtylamin		Tetramethyl-Tolyl-Triamidonaphtyldiphenylkarbinol	l. c.

Technisches. Behufs Darstellung von Farbstoffen mischt man gleiche Moleküle Amidobenzophenon, Amin und Halogenträger. In vielen Fällen beginnt und vollendet sich dann die Reaktion unter freiwillig eintretender mässiger Erwärmung von selbst. Oft ist es aber nöthig, durch äussere Kühlung oder durch Zusatz indifferenter Lösungs- und Vertheilungsmittel, wie Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. s. w. die Einwirkung zu mässigen, da sonst die Reaktionswärme sich leicht bis zur theilweisen oder völligen Zerstörung des entstandenen Produktes steigern kann. Manchmal ist es anderseits erforderlich, die Reaktion durch Erhitzen auf 100° und darüber zu unterstützen. Stets ist es aber von Vortheil, einen Ueberschuss des aromatischen Amins anzuwenden, um die Mischung möglichst neutral und flüssig zu halten, was auch durch Zusatz der indifferenten Lösungs- und Vertheilungsmittel bewerkstelligt werden kann.

Synthese von Rosanilinen aus Amidobenzophenonen und secundären aromatischen Aminen unter Mitwirkung der concentrirten Schwefelsäure.

Lässt man auf Amidobenzophenone secundäre aromatische Amine im Beisein von englischer Schwefelsäure einwirken, so entstehen Rosaniline. Es ist wahrscheinlich, dass der Bildung der letzteren die Bildung von Zwischenprodukten vorausgeht, die wir als Additionsprodukte von Keton und Schwefelsäure aufzufassen haben.

Aus Tetramethyl-Diamidobenzophenon, Diphenylamin und Schwefelsäure dürfte das Tetramethyl-Phenyl-Pararosanilin gemäss folgenden Gleichungen sich bilden:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ =O \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{array}\right. + SO_4H_2 = C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -OH \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -\text{———}\wedge O\cdot SO_3H \end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -OH \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -\text{———}\wedge O\cdot SO_3H \end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = H_2O + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -\text{———}\wedge O\cdot SO_3H \end{array}\right.$$

Geschichtliches. Die Beobachtung, dass amidirte Benzophenone in Gegenwart von Schwefelsäure mit Diphenylamin, bezw. Phenyl-Alphanaphtylamin Farbstoffe geben, haben Caro und Kern im Jahre 1883 gemacht. Die Resultate der Versuche dieser Chemiker sind seiner Zeit in ein Patent[1]) der Badischen Anilin- und Sodafabrik aufgenommen worden, das dieser Aktiengesellschaft sowie derjenigen für chemische Industrie in Basel das Recht der Benutzung der neuen Reaktion gestattet.

Technisches. Zur Gewinnung von Farbstoff mischt man gleiche Moleküle Keton und Base, versetzt mit demselben Gewichte Schwefelsäure von 66° B, erhitzt auf höhere Temperatur bis zur Vollendung der Kondensation und giesst dann die Schmelze in Wasser.

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 27,789 v. 18. Dez. 1883.

Darstellung von Rosanilinen aus Triphenylmethanderivaten durch Vornahme von Veränderungen in den substituirenden Gruppen.

Darstellung von Rosanilinen aus Oxytriphenylkarbinolen mit Ammoniak bezw. dessen Alkyl- und Phenylderivaten.

Gibt man ein Oxytriphenylkarbinol der Einwirkung des Ammoniak oder primären und secundären Substitutionsprodukten desselben im papinianischen Topfe preis, so entstehen Rosaniline. Je nach der Dauer der Reaktion ist dann die Amidirung mehr oder weniger vollständig und erhält man ganz oder theilweise amidirtes Produkt.

Aurin gibt mit alkoholischem oder wässerigem Ammoniak schliesslich Pararosanilin:

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot OH \\ -C_6H_4\cdot OH \\ -C_6H_4\cdot OH \\ -OH \end{cases} + H\cdot NH_2 = H_2O + C\begin{cases} -C_6H_4\cdot OH \\ -C_6H_4\cdot OH \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -OH \end{cases}$$

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot OH \\ -C_6H_4\cdot OH \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -OH \end{cases} + H\cdot NH_2 = H_2O + C\begin{cases} -C_6H_4\cdot OH \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -OH \end{cases}$$

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot OH \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -OH \end{cases} + H\cdot NH_2 = H_2O + C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -OH \end{cases}$$

Geschichtliches. Jules Persoz[1]) hat als der Erste auf Oxy-Triphenylkarbinole spez. auf ein Gemisch derselben, auf „Korallin“ Ammoniak einwirken lassen. Bald darauf hat Rigoud[2]) aus nicht, bezw. aus theilweise amidirtem Korallin mit heissem Anilin das sog. Azulin bereitet. 1877 isolirten Dale und Schorlemmer[3]) aus Korallin das Trioxy-Triphenylkarbinol und unterwarfen diese reine Substanz der Einwirkung von Ammoniak. Dabei erhielten sie Pararosanilin. Dieselben Chemiker stellten aus Trioxy-Triphenylkarbinol mit Methylamin das Trimethyl-Pararosanilin dar. 1878 fand A. W. Hofmann[4]), dass Eupittonsäure mit wässerigem Ammoniak bei 160—170° das Hexaoxymethyl-Pararosanilin gibt. 1881 erhielt Zulkowsky[5]) aus Methylaurin und Ammoniak ein isomeres Fuchsin, im selben Jahre Breinl[6]) aus Korallin und Anilinchlorhydrat Triphenyl-Pararosanilin.

---

[1]) Dictionn. chim. p. Wurtz. Bd. 1. S. 498.

[2]) Vergl. Handbuch der chem. Technologie von Bolley. B. 5. S. 321.

[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1877. B. 10. S. 1016, 1123 u. 1602.

[4]) ibid. 1878. B. 11. S. 1460.

[5]) J. B. 1881. S. 570.

[6]) Ber. österr. chem. Ges. 1881. S. 43 u. 73 u. J. B. 1881. S. 1331.

Ewer und Pick[1]) bekamen bei der Behandlung von Farbstoffen vom allgemeinen Typus:

$$C \begin{cases} - R \cdot N(R_1)_2 \\ - R \cdot N(R_1)_2 \\ - R \cdot OH \\ - OH \end{cases}$$

mit primären und secundären Aminen spez. mit Methylamin, Dimethylamin, Anilin, o- und p-Toluidin, Xylidin, Cumidin, α- und β-Naphtylamin: reine Amidotriphenylkarbinole, so beispielsweise aus Oxy-Tetramethyldiamido-Triphenylkarbinol mit Ammoniak, bezw. mit Anilin oder α-Naphtylamin das Tetramethyl-Pararosanilin, bezw. das Phenyl oder α-Naphtyl-Tetramethyl-Pararosanilin. Aus Oxy-Tetramethyl-diamido-Triphenylkarbinolsulfosäure und Anilin stellten die Genannten eine Phenyl-Tetramethyl-Pararosanilinsulfosäure dar.

Darstellung von Rosanilinen aus Nitrokarbinolen durch partielle Reduktion.

Nitrokarbinole gehen bei gemässigter Reduktion in Amidokarbinole über. Trinitro-Triphenylkarbinol gibt beispielsweise bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkoholisch salzsaurer Lösung das Triamidotriphenylkarbinol:

$$C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot NO_2 \\ - C_6H_4 \cdot NO_2 \\ - C_6H_4 \cdot NO_2 \\ - OH \end{cases} + 18H = 6H_2O + C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - OH \end{cases}$$

und ähnlich verhalten sich, wie aus Nachstehendem hervorgeht, auch eine Reihe von Nitroamido-Triphenylkarbinolen jener Wasserstoffquelle gegenüber. Bei weiterer Einwirkung entstehen Leukobasen. Der Wasserstoff greift also in erster Linie die Nitrogruppen und in zweiter erst die Karbinolgruppen an.

Geschichtliches. Das aus dem Triphenylkarbinol durch Nitrirung hervorgehende Trinitrotriphenylkarbinol wurde 1876 von E. und O. Fischer[2]) durch sparsame Reduktion in Pararosanilin umgewandelt. In ähnlichem Sinne sind später noch eine Reihe anderer Nitro-Triphenylkarbinole verarbeitet worden. 1879 erhielten nämlich E. und O. Fischer[3]) aus p-Nitrobittermandelölgrün in alkoholischer Lösung das Tetramethyl-Pararosanilin. Dasselbe Resultat erzielten 1881 Bindschedler und Busch[4]), nach welchen p-nitrirte Diamidotriphenylkarbinole zu Pararosanilin, bezw. dessen Abkömmlingen reducirt werden können. Auch H. Baum[5]) hat derartige Umwandlungen mit einer Anzahl von Nitrodiamido-Triphenylkarbinolen vorgenommen. Nach Hemilian[6]) (1883) geben Trinitro-Tolyldiphenylkarbinol und

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 31,327 v. 21. Aug. 1884.
[2]) Ann. Chem. Pharm. B. 194. S. 274.
[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1879. B. 12. S. 801.
[4]) Deutsch. Pat. Nr. 16,105 v. 20. April 1881.
[5]) Deutsch. Pat. Nr. 27,948 v. 3. Juli 1883.
[6]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1883. B. 16. S. 2361 u. 2369.

Trinitro-Xylyldiphenylkarbinol mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung rothe Farbstoffe. Wahrscheinlich das Fuchsin, bezw. dessen nächst höheres Homologe.

Technisches. Man versetzt die kalte, sehr verdünnte Lösung des Nitrokarbinols in Eisessig oder in schwach angesäuertem Alkohol mit geringen Mengen Zinkstaub und giesst die Farblösung, wenn höchste Intensität der Farbe erreicht ist, in Ammoniak behufs Abscheidung der Farbstoffbase.

Verarbeitung bezw. Veredlung der Rosaniline.

Bei der Veredlung der Rosaniline handelt es sich meist um Ersatz des an N bezw. auch an C_6 gebundenen Wasserstoffs durch Kohlenwasserstoffreste oder durch saure Radikale, dann auch um Anlagerung von Alkylestern an Farbstoffbasen. Bei der Verarbeitung strebt man die Schaffung eines Zwischenproduktes an. Veredelnde Operationen sind demnach die Geschäfte des Alkylirens, des Phenylirens, des Sulfurirens. Als Beispiel einer Verarbeitung möge hier die Ueberführung der Farbstoffbasen in Leukokörper genannt sein.

Alkylidenirung der Rosaniline.

Mischungen von primären Rosanilinbasen und Aldehyden reagiren unter der Mitwirkung von Kondensirmitteln unter Bildung von Alkyliden-Rosanilinen.

Eine Lösung von Rosanilinsulfat in mässig concentrirter Schwefelsäure gibt mit Aldehyd: Mono-, Di-, endlich Tri-Aethyliden-Rosanilin:

$$C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_3{<}{}^{CH_3}_{NH_2} \\ - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - OH \end{array}\right. + O = CH \cdot CH_3 = H_2O + C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_3{<}{}^{CH_3}_{NH_2} \\ - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - C_6H_4 \cdot N = CH \cdot CH_3 \\ - OH \end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_3{<}{}^{CH_3}_{NH_2} \\ - C_6H_4\text{-}NH_2 \\ - C_6H_4 \cdot N = CH \cdot CH_3 \\ - OH \end{array}\right. + O = CH \cdot CH_3 = H_2O + C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_3{<}{}^{CH_3}_{NH_2} \\ - C_6H_4 \cdot N = CH \cdot CH_3 \\ - C_6H_4 \cdot N = CH \cdot CH_3 \\ - OH \end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_3{<}{}^{CH_3}_{NH_2} \\ - C_6H_4 \cdot N = CH \cdot CH_3 \\ - C_6H_4 \cdot N = CH \cdot CH_3 \\ - OH \end{array}\right. + O = CH \cdot CH_3 = H_2O + C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_3{<}{}^{CH_3}_{N = CH \cdot CH_3} \\ - C_6H_4 \cdot N = CH \cdot CH_3 \\ - C_6H_4 \cdot N = CH \cdot CH_3 \\ - OH \end{array}\right.$$

Ebenso reagiren andere Aldehyde.

Geschichtliches. Die Thatsache, dass Aldehyd mit Rosanilinsulfat in schwefelsaurer Lösung einen blauen Farbstoff erzeugt, hat Lauth[1]) 1860 beobachtet. 1865 erhielt Hugo Schiff[2]) aus Oenanthaldehyd bezw. Benzaldehyd und Rosanilinacetat

[1]) Rep. chim. appl. B. 3 S. 273 u. Dingl. polyt. Journ. B. 162. S. 55.

[2]) Compt. rend. B. 61. S. 45 u. J. B. 1865. S. 420; Compt. rend. B. 64. S. 182 und J. B. 1867. S. 505; vergl. auch V. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 1880. B. 13. S. 2343.

Oenanthyliden-, bezw. Benzyliden-Rosanilin. Derselbe Chemiker beobachtete 1867, dass Valeraldehyd und auch die vorgenannten Aldehyde mit fuchsinschwefliger Säure unter Bildung entsprechender Substitutionsprodukte einwirken. Schlumberger[1]) hat im selben Jahre aus Rosotoluidinsulfat und Aldehyd ein Aethyliden-Rosotoluidin dargestellt.

Einwirkung der Alkylester auf primäre und secundäre Rosaniline.

Primäre und secundäre Rosanilinbasen wirken mit den Estern der Alkohole unter Bildung von N-Substitutionsprodukten. Von der Methode, den Estermengen und der Temperatur hängt der Grad der Alkylirung ab.

Beim Rosanilin ist die erste Stufe der Methylirung das Monomethyl-Rosanilin, welches, wie wir annehmen müssen, aus dem zwischen Rosanilin und Methyljodid entstehenden Rosanilinjodmethylat:

$$C\begin{cases} -C_6H_3<^{CH_3}_{NH_2} \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -OH \end{cases} + J\cdot CH_3 = C\begin{cases} -C_6H_3<^{CH_3}_{NH_2} \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot N\begin{matrix} H \\ H \\ CH_3 \\ J \end{matrix} \\ -OH \end{cases}$$

unter Verlust von Jodwasserstoff sich bildet:

$$C\begin{cases} -C_6H_3<^{CH_3}_{NH_2} \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot N\begin{matrix} H \\ H \\ CH_3 \\ J \end{matrix} \\ -OH \end{cases} = HJ + C\begin{cases} -C_6H_3<^{CH_3}_{NH_2} \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot N<^{H}_{CH_3} \\ -OH \end{cases}$$

Das endalkylirte Glied, das Hexamethylrosanilin, wird aus Pentamethylrosanilin — durch das Pentamethylrosanilinjodmethylat hindurch — hervorgehen:

$$C\begin{cases} -C_6H_3<^{CH_3}_{N(CH_3)_2} \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N<^{H}_{CH_3} \\ -OH \end{cases} + CH_3J = C\begin{cases} -C_6H_3<^{CH_3}_{N(CH_3)_2} \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N\begin{matrix} CH_3 \\ H \\ CH_3 \\ J \end{matrix} \\ -OH \end{cases}$$

$$= C\begin{cases} -C_6H_3<^{CH_3}_{N(CH_3)_2} \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -OH \end{cases} + HJ$$

---

[1]) Wagn. J. B. 1867. S. 591.

Geschichtliches. 1849 stellte A. W. Hofmann[1]) aus Ammoniak und Jodalkylen die Alkylamine dar und auf Grund dieser Reaktion hat er[2]) 14 Jahre später aus Rosanilin und den Jod- und Bromwasserstoffsäure-Estern des Methyl-, Aethyl-, Amyl- und Kaprylalkohols Alkyl-Rosaniline darzustellen versucht und erhalten. Dass sich Aethylnitrat gegen Rosanilin den vorgenannten Estern ähnlich verhält, zeigten Wanklyn[3]) und Levinstein[4]) 1864. Ein Jahr später erzeugte Perkin[5]) mit gebromtem Terpentinöl und Smith und Sieberg[6]) mit Jod- bezw. Brom-Aceton entsprechend substituirte Rosaniline, 1866 Wanklyn[7]) mit Jodpropyl das Isopropyl-Rosanilin. 1867 bereiteten Lauth und Grimaux[8]) aus Rothbase und Chlorbenzyl benzylirtes Rosanilin, und ersterer Chemiker[9]), indem er anstatt Rosanilin das Methylviolett, bezw. das Pentamethyl-Pararosanilin mit dem genannten Halogenür in Reaktion brachte, das Benzyl-Pentamethyl-Pararosanilin. Dass auch rein aromatische Kohlenwasserstoffhalogenüre mit Rosanilin unter Bildung von Phenylrosanilinen zusammen wirken können, bewies Ballo[10]), welcher beim Erhitzen von Rosanilinacetat mit Bromnaphtalin Naphtylrosanilin erhielt.

Nach Bulk[11]) fabricirte Jäger (1872) aus Phenylrosanilin und Jodäthyl das Aethyl-Phenylrosanilin und nach Hofmann[12]) (1873), Hobrecker Methylbenzylrosanilin mit einer Mischung von Jodmethyl und Chlorbenzyl aus Rosanilin. Monnet und Reverdin[13]) stellten im Grossen (1877) mit Chlormethyl und Chloräthyl das Methyl-, bezw. Aethylrosanilin dar, und Caro[14]) aus Rosanilinsulfosäure und Alkylhalogenüren die Alkylrosanilinsulfosäuren.

Nach Otto Fischer[15]) (1881) sind laut Patent die folgenden primär und secundär substituirten Pararosaniline methylir-, äthylir- und benzylirbar:

Dimethyl-Pararosanilin,	Tetramethyl-Pararosanilin,
Diäthyl-Pararosanilin,	Tetraäthyl-Pararosanilin,
Diamyl-Pararosanilin,	Dimethyl-Diäthyl-Pararosanilin,
Dibenzyl-Pararosanilin,	Tetraamyl-Pararosanilin,
Diphenyl-Pararosanilin,	Dimethyl-Diphenyl-Pararosanilin,
Ditolyl-Pararosanilin,	Diäthyl-Diphenyl-Pararosanilin,
Ditolyl-Rosotoluidin,	Dibenzyl-Diphenyl-Pararosanilin.

1882 bereitete E. Nölting[16]) aus Rosanilinacetat und Monochlor-Dinitrobenzol, -Trinitrobenzol und -Nitronaphtalin die entsprechenden Rosanilinsubstitutionsprodukte, die er für monophenylirt hält.

---

[1]) J. B. 1849. S. 396.
[2]) Dingl. polyt. Journ. B. 172 S. 306 u. London Journ. arts März 1864. S. 136.
[3]) Chem. News B. 10. S. 157 u. J. B. 1864. S. 432.
[4]) Dictionn. chim. p. Wurtz 1868. S. 320.
[5]) Dingl. polyt. Journ. B. 177. S. 405 u. London Journ. arts 1865. S. 94.
[6]) Wagn. J. B. 1865. S. 604.
[7]) Bull. soc. chim. Paris. B. 6. S. 174 u. J. B. 1866. S. 904.
[8]) Bull. soc. chim. Paris. B. 7. S. 107.
[9]) Dictionn. chim. p. Wurtz, Suppl. S. 158.
[10]) Dingl. polyt. Journ. B. 195. S. 83 u. Ber. deutsch. chem. Ges. 1870. B. 3. S. 289 u. 676.
[11]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1872. B. 5. S. 421.
[12]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1873. B. 6. S. 263.
[13]) Compt. rend. B. 85. S. 1181 u. J. B. 1873. S. 1181.
[14]) Am. Pat. Nr. 204,798.
[15]) Deutsch. Pat. Nr. 16,707 v. 1. Febr. 1881.
[16]) Monit. scientif. B. 12. S. 469 u. J. B. 1882. S. 558.

Technisches. Um Alkylrosaniline darzustellen, löst man zunächst das zu substituirende Rosanilin in dem dem Alkylhalogenür entsprechenden Alkohol auf und erhitzt nach der Vermischung der Ingredienzien im papinianischen Topfe, wenn dies durch die allzu grosse Flüchtigkeit des Alkylirmittels bedingt ist oder aber im Kohobator, wenn das Alkylhalogenür weniger flüchtig ist. Will man statt der Basen deren Salze verarbeiten, so setzt man der Ingrediensmischung zweckmässig eine der Säuremenge des Salzes entsprechende Quantität Kalkhydrat oder Natronhydrat zu.

Umwandlung tertiär alkylirter Rosanilinbasen in quaternäre Basen.

Bringt man eine tertiäre Alkylrosanilinbase mit einem Alkylester unter geeigneten Reaktionsbedingungen zusammen, so findet Paarung statt. So gibt das Hexamethyl-Pararosanilin mit Jodmethyl das Hexamethyl-Pararosanilin-Methyljodid:

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -OH \end{cases} + JCH_3 = C\begin{cases} -C_6H_4\cdot N\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ J \end{matrix} \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -OH \end{cases}$$

Geschichtliches. Wer als der Erste Rosanilin zum Zwecke der Bereitung grüner Farbstoffe mit Alkyljodür behandelt hat, weiss man nicht. Als erstes, wirkliche Anhaltspunkte gebendes Dokument über Grünbereitung müssen die Mittheilungen von Wanklyn und Paraf[1]) gelten, nach welchen das Grün durch Einwirkung von Alkyljodür auf Rosanilin in alkoholischer Lösung bereitet werden kann. Später nahm J. Keisser[2]) anstatt Rosanilin dessen Alkylsubstitutionsprodukt zum Ausgang für Grün. Auch unterstützte dieser Chemiker die Alkylhalogenanlagerung durch Zusatz von Alkali.

Poirrier und Chappat[3]) haben die Reaktion auf das Methylviolett ausgedehnt und an dieses Jodalkyl angelagert. An Stelle der theuren Jodpräparate verwendeten Lauth und Baubigny[4]) Alkylschwefelsäuren und Alkylnitrate, Monnet und Reverdin[5]) Alkylchloride und Holliday[6]) Alkylbromide.

In neuerer Zeit hat O. Döbner[7]) aus Diamidotriphenylkarbinol und dessen Tetramethylderivat mit Jodmethyl das Jodmethylat des Malachitgrün erhalten.

Technisches. Will man Alkylsubstitution mit Alkylesteraddition in einer Operation an einem Rosanilin durchführen, so erhitzt man zweckmässig das Acetat des primären Farbstoffamins unter Ausschluss von Alkali mit dem ausgewählten Jodür in alkoholischer Lösung längere Zeit unter Druck.

---

[1]) Bull. soc. chim. Paris. B. 7. S. 269.
[2]) Monit. scientif. 1867. S. 536.
[3]) Bull. soc. chim. Paris. B. 6. S. 504.
[4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1873. B. 6. S. 825.
[5]) Monit. scientif. 1878, S. 124.
[6]) Engl. Pat. v. 10. Mai 1866.
[7]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1880. B. 13. S. 2225 u. 1882 B. 15. S. 236.

Geht man von einer tertiären Rosanilinbase aus, so löst man dieselbe in Alkohol auf, setzt 1 Mol. Jodalkyl zu und erhitzt im geschlossenen Raum auf etwa 100°.

Die Trennung von Violett und Grün geschieht am besten durch Zusatz von Kochsalz und Kreide zur Farbextraktion. Das Violett fällt hierbei aus. Das Grün schlägt man mit Chlorzink oder mit Pikrinsäure aus dem Filtrate nieder.

Alkylirung von primären Rosanilinbasen durch Amidokohlenwasserstoffe.

Rosaniline mit nichtsubstituirten Amidogruppen lassen mit Amidokohlenwasserstoffen unter Austritt von Ammoniak Alkylrosaniline hervorgehen. Je nachdem das zu behandelnde Amidotriphenylkarbinol 1, 2 oder 3 primäre Amidgruppen enthält, gelingt auch die Einführung von 1, 2 oder 3 Kohlenwasserstoffresten. Die Anzahl der ins Molekül eingehenden Reste hängt wesentlich von der Natur der an das Rosanilin gebundenen Säure ab. Drei Phenylreste treten z. B. in das Rosanilin par excellence dann ein, wenn die mit Benzoesäure versalzte Rothbase mit viel Anilin gekocht wird, zwei bez. nur ein einziger, wenn an Stelle der Benzoesäure die Salz- oder Schwefelsäure tritt. Im Allgemeinen haben sich die anorganischen Säuren weniger substitutionsbegünstigend erwiesen als die organischen, unter denen wieder die Benzoesäure die wirksamste zu sein scheint. Man macht von dem verschiedenartigen Verhalten der Säuren bei der fabrikatorischen Phenylirung Gebrauch und verwendet, je nachdem man höher oder nieder substituirte Rosaniline bereiten will, anorganische oder organische Säuren.

Die Thatsache, dass Rosaniline mit drei secundär substituirten Amidgruppen Phenylrosaniline gar nicht entstehen lassen, solche mit zwei tertiären und einer primären nur sehr schwer und solche mit primären und secundären bez. rein primären Amidgruppen sehr leicht, besagt, dass die Substitution nur dann statthaben kann, wenn NH_3 abtrennbar ist. Dessen Abspaltung wird intramolekular und unter Bildung eines Zwischenproduktes erfolgen, wenn dazu die Möglichkeit gegeben ist. So z. B. beim Pararosanilin:

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -OH \end{cases} = NH_3 + C\begin{cases} -C_6H_4 \\ -C_6H_4 \end{cases}\!\!>NH \;\; \begin{matrix} \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -OH \end{matrix}$$

An die hypothetische Durchgangssubstanz wird sich in regressiver Reaktion Anilin anlagern und Phenyl-Pararosanilin entstehen:

$$C\begin{cases} -C_6H_4 \\ -C_6H_4 \end{cases}\!\!>N\cdot H \;\; \begin{matrix} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -OH \end{matrix} + C_6H_5\cdot NH_2 = C\begin{cases} -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_5} \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -OH \end{cases}$$

Durch successives Abspalten von Ammoniak und Anlagern von Anilin dürfte schliesslich das Triphenyl-Pararosanilin hervorgehen.

Ein Rosanilin und das Anilin werden aber die Ammoniakcomponenten gemeinschaftlich liefern, wenn das Zustandekommen des Ammoniaks nur so denkbar ist, so beispielsweise im nachstehenden Falle.

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4NH_2\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-OH\end{array}\right. + H\cdot N\!<\!\begin{array}{l}H\\C_6H_5\end{array} = NH_3 + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N\!<\!\begin{array}{l}H\\C_6H_5\end{array}\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-OH\end{array}\right.$$

Wie die Theorie vermuthen lässt, geht aber hier die Phenylirung nur schwer vor sich, fast ebenso schwer wie diejenige von Anilin durch Anilin.

Geschichtliches. Die französischen Chemiker Charles Girard und Georges de Laire[1]) erhielten im Jahre 1860 beim Verkochen von grossen Anilinmengen mit Arsensäure blaufärbende Substanzen, deren Erhalt ihnen kurze Zeit darauf in einfachster Weise aus Fuchsin und heissem Anilin gelang. Wie sich später herausstellte, bestand die Reaktionsmasse[2]) aus Mono-, Di- und Triphenylrosanilin. Monnet und Dury[3]) verwendeten bald darauf an Stelle des Fuchsins das Rosanilinacetat, Wanklyn[4]) das Benzoat, Price[5]) liess auf Fuchsin valeriansaures, oxalsaures, weinsaures, milchsaures und zimmtsaures Anilin reagiren und bekam in allen Fällen Phenylrosaniline. Williams[6]) probirte die Phenylirung mit Oelsäure, Watson[7]) mit Stearinsäure und Sachs[8]) mit den Fettsäuren der Seife. Nur Essig- und Benzoesäure behaupteten aber fernerhin im Kleinen wie im Grossen ihre Stelle. Beide Säuren werden bei Phenylirungen stets dann verwendet, wenn es sich um möglichst vollständige Substitution eines Amidotriphenylkarbinols handelt.

1862 stellte Colin[9]) aus Fuchsin und Paratoluidin das Tritolylrosanilin dar, 1867 erzeugte Wolff[10]) mit α-Naphtylamin naphtylirtes Rosanilin und mit Methyl-, Aethyl-, Butyl- und Amylamin die entsprechend fettalkylirten Rosaniline. Im selben Jahre gelang A. Schlumberger[11]) aus Coupier'schem Rosotoluidin und Anilin der Erhalt von Phenylrosotoluidin.

1881 schlug Otto Fischer[12]) die Phenylirung von Pararosanilinen, welche eine primäre und zwei secundäre bez. zwei tertiäre und eine primäre Amidgruppe enthalten, für technische Zwecke vor.

1882 phenylirte Oscar Doebner[13]) das Diamidotriphenylkarbinol mit salzsaurem Anilin zweifach. Die Bereitung von betanaphtylirtem Rosanilin aus Rosanilinbenzoat und Betanaphtylamin gelang R. Meldola[14]). In ähnlicher Weise auch

---

[1]) Franz. Pat. Nr. 45,826 v. 6. Juli 1860 und Zusatz. v. 2. Januar 1861.

[2]) Vgl. A. W. Hofmann, London, Roy. Soc. Proc., B. 12. S. 578 u. B. 13. S. 9 u. Neues Handwörterbuch von Fehling-Hell, B. 1. S. 626.

[3]) Franz. Pat. N. 54,073 v. 20. Mai 1862.

[4]) Engl. Pat. v. November 1862.

[5]) Engl. Pat. v. 10. Dez. 1862; Dingl. polyt. Journ. 1863. B. 170. S. 219.

[6]) Polytechn. Notizbl. 1864. S. 137.

[7]) Deutsch. Industriez. 1864. S. 42.

[8]) Musterz. für Färb. und Druck. 1865. S. 58.

[9]) Franz. Pat. v. 16. Mai 1862; vgl. A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm., B. 132. S. 290, ferner Clark, Chemical News, B. 9. S. 32, und J. B. 1864. S. 318.

[10]) Journ. f. prakt. Chem. B. 101. S. 177; vgl. auch Ballo, Ber. deutsch. chem. Ges. 1870. B. 3. S. 289 u. 676.

[11]) Wagn. J. B. 1869. S. 239.

[12]) Deutsch. Pat. Nr. 16,707 v. 1. Febr. 1881.

[13]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1882. B. 15. S. 237.

[14]) Chem. News, B. 47. S. 133 u. 146, und Ber. deutsch. chem. Ges. 1883. B. 16. S. 964; vgl. auch Noelting und Collin, daselbst 1884. S. 258.

die Darstellung von Betanaphtyl-Pararosanilin. In diese Zeit fallen auch die Versuche, das Pararosanilin mit Anilin in Gegenwart einer Säure zu phenyliren. 1884 erzeugten Noelting und Collin[1]) aus Rosanilin und Ortho- bez. Metatoluidin ortho- und metatolylirtes Rosanilin. Ausserdem constatirten die Genannten, dass bei der Blaudarstellung das Lösungsanilin — was gewöhnlich als Anilinüberschuss bezeichnet wird — durch andere Lösungsmittel, wie Phenol und Naphtalin mit mehr oder weniger Vortheil ersetzbar ist und dass 1 Mol. Rosanilin und 3 Mol. Anilin in Gegenwart von etwas Benzoesäure mit dem Phenol Violett, mit Naphtalin dagegen Anilinblau gebe. 1886 liess Dahl[2]) auf Rosanilin im Beisein von Benzoesäure heisses Phenylendiamin und dessen Homologe einwirken und bekam so wasserlösliche Amidophenylrosaniline. Im selben Jahre constatirten Heumann und Heidlberg[3]), dass gechlorte Aniline sich gegen Rosanilin ebenso wie Anilin verhalten. Aus Rosanilin und Benzoesäure und Ortho-Chlor, Meta-Chlor und Parachlor-Anilin bereiteten die genannten Chemiker o-Trichlor-, m-Trichlor- und p-Trichlor-Triphenylrosanilin. Hervorragend technische Wichtigkeit haben heute das Triphenylrosanilin und das Triphenyl-Pararosanilin, welch letzteres berufen ist, das erstere zu ersetzen. Von mehr geschichtlichem Interesse sind das Mono- und Diphenylrosanilin, aber auch diese Substanzen werden heute noch, wenn auch in geringen Mengen, fabrikmässig bereitet.

Technisches. Ueber die Darstellung der Phenylrosaniline lässt sich wenig Allgemeingültiges sagen, weil eben für jeden einzelnen Fall erst die günstigsten Reaktionsbedingungen erforscht werden müssen. Nach dem vorhin Mitgetheilten dürfte indessen deren Auffindung nicht schwer fallen.

Was die Abtrennung der reinen Produkte aus den Rohschmelzen anbelangt, so kann diese ebenfalls in verschiedenster Weise geschehen. Sind die phenylirten Rosaniline wasserlöslich, so reinigt man sie nach Methoden, wie sie bei den wasserlöslichen Substanzen überhaupt angewendet werden; sind sie nur spritlöslich, so kann man dieselben aus alkoholischen oder anilinischen Lösungen fractionirt ausscheiden oder aber mit Benzol die (in diesem Kohlenwasserstoffe auflöslichen) Begleiter entziehen.

Sulfurirung von primären, secundären und tertiären Rosanilinbasen.

Rosaniline geben bei der kalten oder warmen Behandlung mit Schwefelsäure, mit Schwefelsäureanhydrid, mit Schwefelsäurechlorhydrin oder mit Substanzen, welche diese sulfurirend wirkenden Agentien während dem Mischen der Ingredienzien entstehen lassen, Rosanilinsulfosäuren.

Schwierig sulfurirbar sind im Allgemeinen Rosanilinbasen mit einer oder mehreren NH_2-Gruppen, dann auch alle N-fettalkylirten Rosaniline. Leicht sulfurirbar sind Phenyl- und Benzylrosaniline von secundärem oder tertiärem bez. gemischt secundärem und tertiärem Charakter. Man schliesst daraus, dass die Phenyl- und Benzylgruppen die Träger der Sulfogruppen sind.

Zur Sulfurirung von Rosanilinen sind in Vorschlag gebracht worden:

1. SO_4H_2:
   a) wahrscheinlich als englische Schwefelsäure (Nicholson)[4]),

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1864. B. 19. S. 258.
[2]) Deutsch. Pat. Nr. 36,900 v. 11. März 1886.
[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1886. B. 19. S. 1992.
[4]) Franz. Pat. v. 10. Juli 1862.

b) als Monohydrat in Form einer Mischung von englischer Schwefelsäure mit glasiger Metaphosphorsäure im Verhältniss 2:1 (Kalle u. Cie.)[1],
c) mit Rosanilin versalzt als Bisulfat (Kalle u. Cie.)[2].

2. SO_3:
a) als reines Schwefelsäureanhydrid (Caro)[3],
b) mit SO_4H_2 gemischt (Monnet u. Dury[4]) und Caro)[5],
c) in Form einer Mischung von Schwefelsäure und $Na_2S_2O_7$ (Meister, Lucius und Brüning)[6],
d) in Form von Aethionsäureanhydrid $C_2H_4SO_3$ (F. Mann)[7].

3. SO_3HCl:
a) als reines Schwefelsäurechlorhydrin (Jacobsen)[8],
b) in Form von Aethionsäurechlorhydrin (F. Mann)[9].

Je nachdem man mit dem einen oder andern dieser Sulfogruppen liefernden Mittel auf ein Rosanilin, z. B. auf Triphenyl-Pararosanilin einwirkt, dürften im Sinne nachstehender Gleichungen trisulfurirte Triphenyl-Pararosaniline hervorgehen:

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_5} \\ -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_5} \\ -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_5} \\ -OH \end{cases} + 3SO_2\begin{matrix}/OH\\ \backslash OH\end{matrix} = 3H_2O + C\begin{cases} -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_4\cdot SO_3H} \\ -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_4\cdot SO_3H} \\ -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_4\cdot SO_3H} \\ -OH \end{cases}$$

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_5} \\ -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_5} \\ -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_5} \\ -OH \end{cases} + 3SO_3 = C\begin{cases} -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_4\cdot SO_3H} \\ -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_4\cdot SO_3H} \\ -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_4\cdot SO_3H} \\ -OH \end{cases}$$

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_5} \\ -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_5} \\ -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_5} \\ -OH \end{cases} + 3SO_2\begin{matrix}/Cl\\ \backslash OH\end{matrix} = 3HCl + C\begin{cases} -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_4\cdot SO_3H} \\ -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_4\cdot SO_3H} \\ -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_4\cdot SO_3H} \\ -OH \end{cases}$$

Geschichtliches. Das dem Indigo in seinen äusseren Eigenschaften ähnelnde Anilinblau ist der erste Rosanilinfarbstoff, welcher sulfurirt wurde. E. C. Nichol-

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 19,721 v. 20. Nov. 1881.
[2]) Deutsch. Pat. Nr. 19,715 v. 8. Sept. 1881.
[3]) Am. Pat. Nr. 250,201, 240,798 u. 240,797; vergl. auch deutsch. Pat. Nr. 2096 v. 16. Dez. 1877.
[4]) Franz. Pat. v. 7. Aug. 1862.
[5]) Am. Pat. Nr. 250,201.
[6]) Deutsch. Patentanm. Nr. 46,397 v. 7. Dez. 1880.
[7]) Am. Pat. Nr. 262,680; vgl. auch deutsch. Pat. Nr. 2096 v. 16. Dez. 1877.
[8]) Deutsch. Pat. Nr. 8764 v. 1. März 1879.
[9]) Am. Pat. Nr. 262.680.

son[1]) hat diese Sulfurirung mit englischer Schwefelsäure bei 140—150° ausgeführt und dabei ein hochsulfurirtes Blau in wasserlöslichem Zustande erhalten. Monnet und Dury[2]) versuchten bald darauf die Umwandlung mit Nordhäuser Vitriolöl. Aber erst Ende der sechziger Jahre gelang aus Anilinblau und Schwefelsäure der Erhalt brauchbarer wasserlöslicher Präparate, die je nach dem Grade der Sulfurirung als Alkali- oder Wasserblau in den Handel gebracht wurden. Etwa zur selben Zeit lernte man aus Diphenylaminblau und Methylblau analoge Farbstoffe[3]) darstellen. 1872 gab Bulk[4]) seine mit Anilinblau ausgeführten Sulfurationsversuche bekannt. Nach den in der Technik üblichen Methoden hatte dieser Chemiker das Triphenyl-Rosanilin ein-, zwei-, drei- und vierfach, das Phenyl-Aethyl-Rosanilin und das Diphenylrosanilin mehrfach sulfurirt. 1877 stellte R. Meldola[5]) aus Viridin und englischer Schwefelsäure das Alkaligrün dar.

Bis dahin war die Schwefelsäurebehandlung jener nur in Alkohol löslichen Farbstoffe lediglich wegen der Wasserlöslichmachung unternommen worden, eine Umwandlung behufs vortheilhafter Veränderung der färbenden Eigenschaften war nicht beabsichtigt. Obwohl man eine solche wahrnahm und die umfassendere Verwendung des Blau gerade dieser Umänderung zuschrieb, so dachte man doch nicht daran, die Farbstoffe der Fuchsin- und Violettfabrikation durch Ueberführung in Sulfosäuren ihrem beschränkten Anwendungskreise zu entrücken. Erst 1877 hat H. Caro[6]) in der Absicht, Farbsubstanzen mit ausgeprägtem Säurecharakter darzustellen, das Fuchsin und dessen Verwandte mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Er erstrebte Farben, die sich gegen die Faser in Gegenwart von Säuren oder sauren Metallsalzen ähnlich wie die Holzfarbstoffe, die Phenolfarbstoffe, die Orseille, der Indigcarmin, die Nitrosäuren u. s. w. verhielten. Diese sollten durch jene ersetzt werden, bez. mit diesen vergesellschaftet anwendbar sein. Da in der That die Rosanilinbasen den Caro'schen Ueberlegungen gemäss verändert und verwendbar wurden, so versuchte man von jener Zeit ab die Umwandlung in Sulfosäuren mit jedem neu entdeckten Farbstoffe.

Dem Bestreben, basische Rosaniline durch Einführung von Sulfogruppen zu veredeln bezw. technisch werthvoller zu machen, verdanken die in der Tabelle aufgezählten Versuche ihren Ursprung.

(Tabelle Seite 45.)

Technisches. Im Allgemeinen ist zu bemerken, dass die Zeitdauer der Einwirkung, die einzuhaltenden Temperaturgrenzen und die Mengenverhältnisse von dem Sulfurirungsmittel abhängen. Je nachdem die Rosanilinbase mehr oder weniger leicht substituirbar ist, nimmt man dann gewöhnliche Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid zur Sulfosäurebildung.

Während die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure in kurzer Zeit und ohne äussere Erwärmung sich vollzieht, erfordert die Verwendung der rauchenden

---

1) Franz. Pat. v. 10. Juli 1862.
2) Franz. Pat. v. 7. Aug. 1862.
3) Engl. Pat. Nr. 2347 v. 4. Juli 1872.
4) Ber. deutsch. chem. Ges. 1872. B. 5. S. 421.
5) Ber. deutsch. chem. Ges. 1881. B. 14. S. 1385.
6) Vergl. deutsch. Pat. Nr. 2096 v. 16. Dez. 1877, dann auch die schon citirten amerikanischen Patente.

Zeit	Autor	Rosanilin	Sulfurirmittel	Litteratur
1878	Aktien-Ges. für Anilin-fabrikation	Tetramethyl-Diamidotriphenylkarbinol und Verwandte		Deutsch. Pat. Nr. 6714. v. 27. Okt. 1878.
1879	Meister, Lucius und Brüning	Dimethyl-Triphenyl-Pararosanilin		Deutsch. Pat. Nr. 3251 v. 24. Juni 1879.
„	E. Jacobsen	Rosanilin		
„	„	Methyl-Rosanilin	Schwefelsäure-chlorhydrin	Deutsch. Pat. Nr. 3764 v. 1. März 1879.
„	„	Aethyl- „		
„	„	Phenyl- „		
„	„	Methyl-Benzyl-Pararosanilin		
1880	J. F. Espenschied	Trimethyl-Triphenyl-Pararosanilin		Deutsch. Pat. Nr. 14,621 v. 28. Dez. 1880.
„	Akt.-Ges. Farbwerke v. Meist., Luc. u. Brüning	Rosanilin	Mischung v. Schwefelsäuremonohydrat u. Natriumpyrosulfat	Deutsch. Pat. Nr. 46,397 v. 7. Dez. 1880.
1881	Otto Fischer	Pararosaniline vom Typus des secundären Dimethyl- und des tertiären Tetramethyl-Pararosanilins, sowie deren Alkyl- und Phenyl-Substitutionsprodukte		Deutsch. Pat. Nr. 16,707 v. 1. Febr. 1881, vergl. auch Deutsch. Pat. Nr. 31,321 v. 21. Aug. 1884 (Ewer u. Pick).
„	Karl Oehler	Rosanilin	Aethionsäureanhydrid	Deutsch. Pat. Nr. 19,847 v. 16. Aug. 1881 u. Am. Pat. Nr. 262,680.
„	„	„	Aethionsäurechlorhydrin	
„	Akt.-Ges. für Anilinfabrik.	Verwandte d. Malachitgrün		Deutsch. Pat. Nr. 18,959 v. 21. Juli 1881.
„	Kalle u. Cie.	Rosanilin-Bisulfat		Deutsch. Pat. Nr. 19,715 v. 8. Sept. 1881.
„	„	Pararosanilin-Bisulfat		l. c.
„	„	Rosanilin	Gemisch v. Schwefelsäuremonohydrat und Metaphosphorsäure	Deutsch. Pat. Nr. 19.721 v. 20. Nov. 1881.
1882	E. Noelting	Nitrophenylirte Rosaniline	Pyroschwefelsäure u. Schwefelsäurechlorhydrin	Monit. scientif. B. 12. S. 469 u. J. B. 1882. S. 558.
„	R. Meldola	Diamidotriphenylkarbinol	Schwefelsäure	Chem. Soc. Journ. B. 41. S. 187.
1883	„	Tribetanaphtyl-Rosanilin		Chem. News B. 47. S. 133, 146 u. Ber. deutsch. chem. Ges. 1883. B. 16. S. 964.
„	C. L. Müller	Methyl-Phenyl-Tetraäthyl-Pararosanilin		Am. Pat. Nr. 353,264.
„	„	Benzyl-Phenyl-Tetraäthyl-Pararosanilin		Am. Pat. Nr. 353,265.
„	H. Bull und C. H. Müller	Benzyl-Phenyl-Tetramethyl-Pararosanilin		Am. Pat. Nr. 346,022.
1884	Ewer u. Pick	Farbstoffe vom Typus c { $-R \cdot N(R)_2$, $-R \cdot N(R_1)_2$, $-R \cdot OH$, $-OH$ }	Pyroschwefelsäure, Aethionsäureanhydrid, SO_3HCl	Deutsch. Pat. Nr. 3321 v. 21. Aug. 1884.
1886	Dahl u. Cie.	Monobenzyl-Rosanilin	Rauchende Schwefelsäure	Deutsch. Pat. Nr. 37,931 v. 18. Febr. 1884.
„	„	Dibenzyl- „		
„	„	Tribenzyl- „	„	dto.

Säure und vollends der gewöhnlichen Schwefelsäure längere Zeit der Unterstützung durch Temperatursteigerung.

Englische Schwefelsäure eignet sich zum Sulfuriren von secundären und tertiären Rosanilinbasen mit Benzyl oder Phenylgruppen, nicht aber zur Sulfurirung von primären Rosanilinbasen und deren fettalkylirten Abkömmlingen. Da jene wenig concentrirte Säure in diesem Falle erst bei höherer Temperatur und unter gleichzeitiger Zerstörung der Farbstoffe einwirkt, so sulfurirt man diese schwer angreifbaren Basen mit rauchender Schwefelsäure oder mit Schwefelsäurechlorhydrin.

Die Abtrennung der Sulfosäure von unverbrauchter Schwefelsäure kann in zweierlei Art geschehen. Man giesst das Gemisch in Wasser, wenn wasserunlösliche oder wasserschwerlösliche Sulfosäuren vorliegen, und trennt durch Filtration. Man neutralisirt aber die in Wasser geschüttete Sulfurationsmasse mit Kalkhydrat, wenn die Sulfosäuren und auch deren Kalksalze wasserlöslich sind. Dann trennt man vom Gyps und stellt aus dem Kalksalze die freie Säure oder deren Salze dar.

Nitrirung der Rosaniline.

Die Nitrirung der Rosaniline ist wohl vielfach versucht worden. Der Eintritt einer Nitrogruppe scheint aber nur dann zu erfolgen, wenn das Rosanilin einen unamidirten C_6-rest enthält. So gibt das Malachitgrün nach Bindschedler und Busch[1]) in schwefelsaurer Lösung mit Salpetersäure ein Mononitro-Tetramethyl-Diamidotriphenylkarbinol:

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot H \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -OH \end{cases} + HO\cdot NO_2 = H_2O + C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NO_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -OH \end{cases}$$

Aehnlich verhalten sich das Diamidotriphenylkarbinol und dessen Tetraalkylabkömmlinge nitrirend wirkenden Agentien gegenüber.

Wirkung der Halogene.

Die Halogene scheinen bei gemässigter Einwirkung auf die Rosaniline unter Bildung von Substitutionsprodukten zu reagiren. So gibt das Triamidotolyldiphenylkarbinol nach Caro und Graebe[2]) ein Tetrabromprodukt. Nach Dittler u. Cie.[3]) kann man aus Tetramethyl bezw. Tetraäthyl-Diamidotriphenylkarbinol mit Chlor und Brom Substitutionsprodukte ähnlicher Art gewinnen.

Umwandlung der Farbstoffe in Leukobasen.

Darstellung amidirter Triphenylmethane aus amidirten Triphenylkarbinolen durch Wasserstoff.

Unterwirft man eine Rosanilinbase, z. B. das Triamidodiphenyltolylkarbinol, der Einwirkung eines Reduktionsmittels, so geht das Karbinol unter Abgabe von Sauerstoff in die Leukobase über:

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 16,105 v. 20. April 1881.
[2]) Ann. Chem. Pharm. B. 179. S. 203.
[3]) Deutsch. Pat. Nr. 27,275 v. 15. Sept. 1883.

$$C \begin{cases} -C_6H_3 \lessgtr^{CH_3}_{NH_2} \\ -C_6H_4 \cdot NH_2 \\ -C_6H_4 \cdot NH_2 \\ -OH \end{cases} + H_2 = H_2O + C \begin{cases} -C_6H_3 \lessgtr^{CH_3}_{NH_2} \\ -C_6H_4 \cdot NH_2 \\ -C_6H_4 \cdot NH_2 \\ -H \end{cases}$$

Geschichtliches. Das erste Karbinol der Reihe, das einer reducirenden Einwirkung ausgesetzt wurde, ist das Rosanilin par excellence, welches A. W. Hofmann[1]) im Jahre 1861 mit Schwefelammonium, dann auch mit metallischem Zink und Salzsäure in Leukanilin überführte. In analoger Weise bereitete er[2]) zwei Jahre später aus Triphenylrosanilin dessen Leukoderivat. Den seitdem so ausserordentlich wichtig gewordenen Zinkstaub hat Louis Durand[3]) in die Farbentechnik eingeführt. Dieser Chemiker erzeugte Leukanilin durch Kochen einer Fuchsinlösung mit dem genannten Reduktionsmittel. Dass die Rothbase auch mit schwefliger Säure in

Zeit	Autor	Farbbase	Reduktionsmittel	Leukobase	Litteratur
1873	A. W. Hofmann	Methylviolett	Alkoholisches Schwefelammonium	Gemisch methylirter Paraleukaniline	Ber. deutsch. chem. Ges. 1873. B. 6. S. 360. Sn + HCl: Wichelhaus 1881. B. 14. S. 1952; Zn u. Essigsäure Farbenfabr. v. Bayer u. Cie. Deutsch. Pat. Nr. 31,509 v. 24. April 1884.
1878	O. Doebner	Malachitgrün	Zink und Salzsäure	Tetramethyl-Diamidotriphenylmethan	Ber. deutsch. chem. Ges. 1878. B. 11. S. 1236 u. E. u. O. Fischer 1879. B. 12. S. 797.
1879	E. u. O. Fischer	Tetramethyl-Pararosanilin	Zinkstaub u. Salzsäure	Tetramethyl-Paraleukanilin	Ber. Deutsch. chem. Ges. 1879. B. 12. S. 801.
„	„	Methylgrün	Zinkstaub u. Essigsäure	Chlormethylat des Hexamethyl-Paraleukanilin	ibid. 1879. B. 12. S. 2352.
1882	O. Doebner	Diamidotriphenylkarbinol	Zinkstaub u. Salzsäure	Diamidotriphenylmethan	ibid. 1882. B. 15. S. 236.
1883	Wichelhaus	Pentamethyl-Pararosanilin	Zinn und Salzsäure	Pentamethyl-Paraleukanilin	ibid. 1883. B. 16. S. 2006. u. 1886. B. 19. S. 108.
„	„	Hexamethyl-Pararosanilin	Zinn und Salzsäure	Hexamethyl-Paraleukanilin	ibid. 1883. B. 16. S. 2006. u. 1886. B. 19. S. 108. vergl. auch ibid. Fischer u. German 1883. B. 16. S. 707 u. Farbenfabr. v. Bayer u. Cie. Deutsch. Pat. Nr. 31,508 v. 24. April 1884.
1884	Farbenfabrik. v. Bayer u. Cie.	Benzylviolett	Zinkstaub u. Essigsäure	Pentamethylbenzyl-Paraleukanilin	Deutsch. Pat. Nr. 31,509 v. 24. April 1884.
„	„	Hexaäthyl-Pararosanilin	Zinkstaub u. Essigsäure	Hexaäthyl-Paraleukanilin	dto.
1886	Heumann und Heidlberg	Dichlor-Pararosanilin	Zinkstaub u. Salzsäure	Dichlor-Paraleukanilin	Ber. deutsch. chem. Ges. 1886. B. 19. S. 1989.
1887	Bamberger u. Müller	Karbazolblau	Zinkstaub u. Salzsäure	Hydroderivat des Blau	ibid. 1887. B. 20. S. 1906.

[1]) London Roy. Soc. Proceed. B. 12. S. 2 u. J. B. 1861. S. 945 u. J. B. 1862.

[2]) London Roy. Soc. Proceed. B. 12. S. 578 u. B. 13. S. 418 u. J. B. 1863. S 418.

[3]) Vgl. H. Köchlin: Bull. soc. industr. B. 35. S. 347 u. J. B. 1865. S. 858 u. Follenius, J. B. 1871. S. 1108.

Leukanilin umgewandelt werden kann, zeigte H. Schiff[1]) 1867. Die ersten Sulfosäuren der Rosanilinreihe hat Bulk[2]) im Jahre 1872 reducirt. Indem dieser Chemiker Triphenylrosanilin-Mono- bez. Tetrasulfosäure mit Schwefelammonium bei 100° digerirte, erhielt er Triphenylleukanilin-Mono- bez. Tetrasulfosäure. Seitdem hat man eine Reihe von Karbinolen mit den schon erwähnten Mitteln theils auch mit Zinn und Salzsäure entsauerstofft. Die Litteratur der auf Basenreduktionen Bezug habenden Arbeiten ist in Tabelle Seite 47 zusammengestellt.

Technisches. Behufs Reduktion einer Farbbase löst man dieselbe in verdünnter Salz- oder Essigsäure event. unter Zusatz von Alkohol auf, erwärmt etwas und setzt (allmählich) Zinkstaub zu, bis die Lösung entfärbt ist. Dann filtrirt man, verdünnt mit Wasser und fällt die Base mit Sodalösung aus.

Beim Arbeiten mit Schwefelammonium löst man am besten die Farbstoffbase in Weingeist, versetzt dann mit dem Schwefelalkali und erwärmt im papinianischen Topfe auf 100°. Nach vollendeter Reduktion destillirt man den Alkohol ab, giesst den Verbleib in Wasser und reinigt die Leukobase.

Erzeugung der Leukobasen.

Aufbau amidirter Triphenylmethane aus 1 Mol. einer C_I-Verbindung und 3 Mol. eines aromatischen Amins.

Synthese von Leukobasen aus Chloral und tertiären aromatischen Basen.

Chloral, Dimethylanilin und Chlorzink bilden, wie E. und O. Fischer[3]) fanden, das Hexamethyl-Paraleukanilin. Nach den Arbeiten von P. Boessneck[4]) ist die Annahme, dass jene Base nach den folgenden Gleichungen entsteht, gerechtfertigt.

$$C\left\{\begin{array}{l} -H \\ =O \\ -CCl_3 \end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = C\left\{\begin{array}{l} -H \\ -OH \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -CCl_3 \end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l} -H \\ -OH \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -CCl_3 \end{array}\right. + H\cdot OH = CCl_3H + C\left\{\begin{array}{l} -H \\ -OH \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -OH \end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l} -H \\ -OH \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -OH \end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = H_2O + C\left\{\begin{array}{l} -H \\ -OH \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{array}\right.$$

---

[1]) J. B. 1866. S. 440.
[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1872. B. 5. S. 419.
[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1878. B. 11. S. 2096.
[4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1885. B. 18. S. 1516 u. 1886. B. 19. S. 365.

$$C\left\{\begin{array}{l}-H\\-OH\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = H_2O + C\left\{\begin{array}{l}-H\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{array}\right.$$

Andere Basen sind bis dahin mit Chloral nicht condensirt worden.

Synthese von Leukobasen aus Ortho-Ameisensäureäther und tertiären aromatischen Aminen.

Hexamethyl-Paraleukanilin entsteht nach O. Fischer und Körner[1]) mit fast theoretischer Ausbeute beim Erhitzen von Orthoameisensäureäther mit Dimethylanilin im Beisein von Chlorzink. Die Bildung jener Leukobase dürfte nach den folgenden Gleichungen geschehen:

$$C\left\{\begin{array}{l}-O\cdot C_2H_5\\-O\cdot C_2H_5\\-O\cdot C_2H_5\\-H\end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = C_2H_5OH + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-O\cdot C_2H_5\\-O\cdot C_2H_5\\-H\end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-O\cdot C_2H_5\\-O\cdot C_2H_5\\-H\end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = C_2H_5OH + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-O\cdot C_2H_5\\-H\end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-O\cdot C_2H_5\\-H\end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = C_2H_5OH + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-H\end{array}\right.$$

Synthese von Leukobasen aus Ameisensäure und tertiären Basen unter Mitwirkung von Kondensirmitteln.

Lässt man Ameisensäure bez. deren Salze oder Ester auf tertiäre aromatische Amine in Gegenwart von Kondensirmitteln wirken, so entstehen hexasubstituirte Leukaniline. So gelingt z. B. aus Ameisensäure und Dimethylanilin der Erhalt von Hexamethyl-Paraleukanilin:

$$C\left\{\begin{array}{l}-H\\=O\\-OH\end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-H\\-OH\\-OH\end{array}\right.$$

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1884. B. 17. S. 98.

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-H\\-OH\\-OH\end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = H_2O + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-H\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-OH\end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-OH\\-H\end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = H_2O + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-H\end{array}\right.$$

In der Tabelle sind diejenigen Amine und Ameisensäurederivate aufgezählt, welche nach den Mittheilungen der Direktion des Vereins chemischer Fabriken [1]) unter der Mitwirkung eines der nachstehend genannten Reaktionsunterstützungsmittel den Erhalt substituirter Leukaniline gestatten.

Form-Verbindungen	Amine	Kondensirmittel
Ameisensäure	Dimethylanilin	Chloraluminium
Ameisensaures Natron	Diäthylanilin	Chlorzink
Ameisensaures Kali	Methyl-Phenyl-Anilin	Zinnchlorid
Ameisensaurer Kalk	Aethyl-Phenyl-Anilin	Eisenchlorid
Ameisensaures Zink	Dimethyl-Orthotoluidin	
Ameisensaures Aethyl	Diäthyl-Orthotoluidin	
Ameisensaures Isobutyl		
Ameisensaures Amyl		

Aufbau amidirter Triphenylmethane aus 1 Mol. einer einmal phenylirten C_I-Verbindung und 2 Mol. eines aromatischen Amins.

Synthese von Leukobasen aus Benzylidenhalogenüren und aromatischen Basen.

Benzylidenhalogenüre und aromatische Basen geben amidirte Triphenylmethane. Beispiel:

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_5\\-Cl\\-Cl\\-H\end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = HCl + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_5\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-Cl\\-H\end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_5\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-Cl\\-H\end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = HCl + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_5\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-H\end{array}\right.$$

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 29,964 v. 13. Juni 1884.

Kondensirmittel wie Chlorzink sind nicht immer nöthig. Wahrscheinlich ist, dass bei Verarbeitung primärer Amine kein Diphenylmethanderivat, sondern ein Benzyliden-Anilid als Zwischenprodukt entsteht.

Geschichtliches. Da man vermuthen muss, dass das technische Benzylchlorid der siebenziger Jahre sehr stark benzalchloridhaltig war, so dürften die aus aromatischen Aminen mit jenem Fabrikate dargestellten sog. Benzylderivate, wie solche von Poirrier, Bardy und Lauth[1]), von Girard und de Laire[2]), von Meldola[3]), von Meister, Lucius und Brüning[4]), von de Lalande[5]) bereitet wurden, stark leukobasenhaltig gewesen sein.

Mit reinem Benzalchlorid und aromatischen Basen operirte erst O. Fischer[6]). Dieser Chemiker bereitete 1882 aus Benzalchlorid und Anilin im Beisein von Chlorzink das Diamidotriphenylmethan und mit Dimethylanilin das Tetramethylderivat jener Leukobase. Bei Gelegenheit der Prüfung eines Patents von Ph. Greiff fand Eugen Fischer[7]), dass sich nitrirte Benzylidenhalogenüre dem Benzylidenchlorid ähnlich verhalten. Wie aus dem Patente der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[8]) erhellt, kann man mit p-Nitrobenzylidenchlorid bez. Bromid und Anilin, Toluidin, Xylidin, Naphtylamin, Methylxylidin, Diphenylamin: Paranitro-Diamidotriphenylmethan bez. dessen Derivate erzeugen.

Synthese von Leukobasen aus Benzylidenaniliden und aromatischen Basen.

Benzylidenanilid und dessen Substitutionsprodukte geben mit Salzen aromatischer Amine amidirte Triphenylmethane. So erzeugt Benzylidenanilid mit Anilinchlorhydrat das Diamidotriphenylmethan:

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_5\\=N\cdot C_6H_5\\-H\end{array}\right. + C_6H_5\cdot N\left\{\begin{array}{l}H\\H\\H\\Cl\end{array}\right. = C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_5\\-C_6H_4\cdot NH_2\\-C_6H_4\cdot NH_2\\-H\end{array}\right. + HCl$$

Geschichtliches. Dass Benzylidenanilide mit den Salzen des Anilin und dessen N- und C-Substitutionsprodukten basische Triphenylmethane bilden, hat Eugen Fischer[9]) gefunden. Diese von theoretischem wie technischem Gesichtspunkte gleich interessante Synthese gestattet die Darstellung von Rosanilinen mit drei verschiedenen aromatischen Kernen und muss als die dehnbarste aller bis dahin erfundenen bezeichnet werden. Nach der Redaktion eines Patentes der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[10]) hat man die in der Tabelle genannten Benzylidenamide und Amine zur Synthese von Leukobasen benützt:

---

1) Franz. Pat. Nr. 2818 v. 28. Sept. 1870.
2) Monit. scientif. 1870. S. 200.
3) Chem. News. B. 45. S. 127.
4) Deutsch. Pat. Nr. 8251 v. 24. Juni 1879.
5) Deutsch. Pat. Nr. 9569 v. 25. Juli 1879.
6) Ann. Chem. Pharm. B. 206. S. 122, 127 u. 151.
7) Am. Pat. Nr. 283,766.
8) Deutsch. Pat. Nr. 23,784 v. 5. Jan. 1883.
9) Am. Pat. Nr. 283,766 u. 283,767.
10) Deutsch. Pat. Nr. 23,784 v. 5. Jan. 1883.

Benzyliden-Amide	Aminsalze von:
Paranitro-Benzylidenanilid	Anilin
Paranitro-Benzylidentoluid	Toluidin
Paranitro-Benzylidenxylid	Xylidin
	Methyl-Anilin
	Aethyl-Anilin
	Phenyl-Anilin
	Naphtyl-Anilin
	Dimethylanilin
	Diäthylanilin

C. Ullmann[1]) hat später aus Benzylidenanilid und salzsaurem Dimethylanilin das Tetramethyldiamidotriphenylmethan bereitet.

Technisches. Man löst gleiche Molekule Benzylidenamid und Aminsalz (am besten das Chlorhydrat oder Sulfat) in Alkohol auf und erhitzt bis zur Vollendung der Reaktion am Rückflusskühler zum Sieden.

Synthese von Leukobasen aus Benzylidenäthern und aromatischen Basen.

Lässt man auf Benzalchlorid in Gegenwart von Alkohol oder Eisessig ein aromatisches Amin einwirken, so bildet sich zunächst Benzylidenglycol:

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_5\\-Cl\\-Cl\\-H\end{array}\right. + 2\,HO\cdot C_2H_5 = 2\,HCl + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_5\\-O\cdot C_2H_5\\-O\cdot C_2H_5\\-H\end{array}\right.$$

bezw. Benzyliden-Diacetat:

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_5\\-Cl\\-Cl\\-H\end{array}\right. + 2\,HO\cdot C_2H_3O = 2\,HCl + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_5\\-O\cdot C_2H_3O\\-O\cdot C_2H_3O\\-H\end{array}\right.$$

dann erst werden die Aethoxyl- bez. Acetoxyl-Gruppen successive durch Aminreste ersetzt.

Hat man z. B. p-Nitrobenzylidenbromid mit Alkohol und Dimethylanilin in Reaktion treten lassen, so entsteht aus dem erst erzeugten p-Nitrobenzylidenglycol das p-Nitro-Tetramethyldiamidotriphenylmethan gemäss den Gleichungen:

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot NO_2\\-O\cdot C_2H_5\\-O\cdot C_2H_5\\-H\end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = C_2H_5\cdot OH + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot NO_2\\-O\cdot C_2H_5\\-H\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{array}\right.$$

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1885. B. 18. S. 2094.

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NO_2 \\ -O\cdot C_2H_5 \\ -H \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{cases} + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = C_2H_5\cdot OH + C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NO_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -H \end{cases}$$

Wie aus dem Patente der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[1]) hervorgeht, sind p-Nitrobenzylidendiacetat, p-Nitrobenzylidenglycol in Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Ligroin, Benzol, Alkohol u. s. w. mit folgenden aromatischen Aminen copulirt worden:

Anilin, Monomethyl-, Monoäthyl-, Dimethyl-, Diäthyl-, Phenyl-, Naphtyl-Anilin, Xylidin, Methylxylidin.

Der Entdecker des Verfahrens ist Eugen Fischer.

Technisches. Will man nach der Methode arbeiten, so löst man 1 Mol. Benzylidenbromid und 2 Mol. Amin in Alkohol, bez. in Benzol-Alkohol oder Ligroin-Alkohol auf und erwärmt am Rückflusskühler zum Kochen.

Nach beendigter Einwirkung wird das Lösungsmittel abdestillirt. Ist die Reaktionsmasse wasserlöslich, so löst man in heissem Wasser und fällt aus dem Filtrate die Base mit Natron.

Synthese amidirter Triphenylmethane aus Aldehyden und aromatischen Basen.

Lässt man auf einen aromatischen Aldehyd, z. B. auf Bittermandelöl, ein primäres, secundäres bezw. tertiäres Amin, beispielsweise Dimethylanilin, in Gegenwart eines sog. Kondensationsmittels wie Chlorzink[2]), Chlorcalcium[3]), Alkalibisulfat[4]), Schwefelsäure von 60° B[5]), concentrirte Salzsäure[6]) oder entwässerte Oxalsäure[7]) einwirken, so bildet sich ein amidirtes Triphenylmethan, eine Leukobase. Im gegegebenen Falle entsteht Tetramethyldiamidotriphenylmethan. Wahrscheinlich geht aus der Paarung von Aldehyd und Base zunächst ein Hydrol hervor:

$$C\begin{cases} -C_6H_5 \\ =O \\ -H \end{cases} + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = C\begin{cases} -C_6H_5 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -OH \\ -H \end{cases}$$

das sich dann mit einem zweiten Molekul Basis umsetzt und das Tetramethyldiamidotriphenylmethan erzeugt:

$$C\begin{cases} -C_6H_5 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -OH \\ -H \end{cases} + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = H_2O + C\begin{cases} -C_6H_5 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -H \end{cases}$$

---

1) Vergl. die Patente von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning: Deutsch. Pat. Nr. 23,784 v. 5. Jan. 1883 u. Am. Pat. Nr. 283,766 u. 23,784.

2) Ber. deutsch. chem. Ges. 1877. B. 10. S. 1624.

3) Ber. deutsch. chem. Ges. 1884. B. 17. S. 1889.

4) Deutsch. Pat. Nr. 25,373 v. 1. Aug. 1882.

5) Ber. deutsch. chem. Ges. 1883. B. 16. S. 150 u. deutsch. Pat. Nr. 25,373 v. 1. Aug. 1882.

6) Ber. deutsch. chem. Ges. 1884. B. 17. S. 1889.

7) Ber. deutsch. chem. Ges. 1884. B. 17. S. 1078.

Zeit	Autor	Aldehyd	Amin	Kondensirmittel	Produkt	Litteratur
1879	Emil u. Otto Fischer	m-Nitrobenzaldehyd	Dimethylanilin	Chlorzink	m-Nitro-Tetramethyl-Diamidotriphenylmethan	Ber. deutsch. chem. Ges. 1879. B. 12. S. 800.
"	Otto Fischer	Cuminol	Dimethylanilin	$ZnCl_2$	Propyl-Tetramethyl-Diamidotriphenylmethan	ibid. 1879. B. 12. S. 1688.
"	"	Benzaldehyd	Anilinchlorhydrat	$ZnCl_2$	Dibenzyliden-Diamidotriphenylmethan	ibid. 1879. B. 12. S. 1693.
"	Bindschedler und Busch	Benzaldehyd Salicylaldehyd Nitrobenzaldehyd	Diäthylanilin Diäthyl-Toluidin Dibenzyl-Anilin Methyl-Phenyl-Anilin		Aethylirte, benzylirte und methyl-phenylirte Diamidotriphenylmethanderivate bezw. der Oxy- und Nitroderivate	Deutsch. Pat. Nr. 14,944 v. 10. Juni 1879.
1880	Otto Fischer u. Ph. Greiff	p-Nitrobenzaldehyd	Anilinchlorhydrat	$ZnCl_2$	Di-Nitrobenzyliden-p-Nitro-Diamidotriphenylmethan	Ber. deutsch. chem. Ges. 1880. B. 13. S. 670.
"	Otto Fischer u. J. Ziegler	m-Nitrobenzaldehyd	Anilinchlorhydrat	$ZnCl_2$	Di-Nitrobenzyliden-m-Nitro-Diamidotriphenylmethan	ibid. 1880. B. 13. S. 671.
"	Otto Fischer	p-Nitrobenzaldehyd	Anilinsulfat	$ZnCl_2$	p-Nitro-Diamidotriphenylmethan	Deutsch. Pat. Nr. 16,766 v. 31. Dez. 1880.
"	"	"	Orthotoluidinsulfat	$ZnCl_2$	p-Nitro-Diamidophenylditolylmethan	l. c.
"	Otto Fischer	p-Nitrobenzaldehyd	Monomethylanilin Monoäthylanilin Monoamylanilin Benzylanilin Phenylanilin Tolylanilin Tolyl-Toluidin Dimethylanilin Diäthylanilin Aethylmethylanilin Diamylanilin Methyl-Phenylanilin Aethyl-Phenylanilin Benzyl-Phenylanilin		p-Nitroderivate methylirter, äthylirter, benzylirter und phenylirter Diamidotriphenylmethane vom Typus $C\begin{cases}-C_6H_4.NO_2\\-C_6H_4.N<^H_R\\-C_6H_4.N<^H_R\\-H\end{cases}$ u. $C\begin{cases}-C_6H_4.NO_2\\-C_6H_4.N<^R_R\\-C_6H_4.N<^R_R\\-H\end{cases}$	Deutsch. Pat. Nr. 16,707 v. 1. Febr. 1881.

1881	Otto Fischer	p-Amidobenzaldehyd	Anilin Toluidin Xylidin Monomethylanilin Dimethylanilin Monoäthylanilin Diäthylanilin Methylbenzylanilin Aethylbenzylanilin Phenylanilin o-Tolyl-Orthotoluidin Methyl-Phenylanilin Methyl-Phenyltoluidin Methyl-Tolyltoluidin Aethyl-Phenylanilin Aethyl-Tolyltoluidin		Methylirte, äthylirte, phenylirte, benzylirte Triamidotriphenylmethane vom Typus $C \begin{cases} -C_6H_4.NH_2 \\ -C_6H_4.N<^H_R \\ -C_6H_4.N<^H_R \\ -H \end{cases}$ u. $C \begin{cases} -C_6H_4.NH_2 \\ -C_6H_4.N<^R_R \\ -C_6H_4.N<^R_R \\ -H \end{cases}$	Deutsch. Pat. Nr. 16,710 v. 10. Febr. 1881.
„	Otto Fischer	p-Nitrobenzaldehyd	Dimethylanilin	$ZnCl_2$	p-Nitro-Tetramethyldiamidotriphenylmethan	Ber. deutsch. chem. Ges. 1881. B. 14. S. 2526.
„	„	Salicylaldehyd	Dimethylanilin	$ZnCl_2$	o-Oxy-Tetramethyldiamidotriphenylmethan	ibid. 1881. B. 14. S. 2522.
„	„	p-Oxybenzaldehyd	Dimethylanilin	$ZnCl_2$	p-Oxy-Tetramethyldiamidotriphenylmethan	ibid. 1881. B. 14. S. 2523.
1882	„	Benzaldehyd	Anilinsulfat	$ZnCl_2$	Diamidotriphenylmethan	ibid. 1882. B. 15. S. 676.
„	„	p-Nitrobenzaldehyd	o-Toluidinsulfat	$ZnCl_2$	p-Nitro-Diamidophenylditolylmethan	ibid. 1882. B. 15. S. 679.
„	„	p-Nitrobenzaldehyd	o-Anisidinsulfat	$ZnCl_2$	p-Nitro Diamidophenyldianisylmethan	ibid. 1882. B. 15. S. 680.
„	„	o-Nitrobenzaldehyd	Dimethylanilin	$ZnCl_2$	o-Nitro-Tetramethyldiamido-triphenylmethan	ibid. 1882. B. 15. S. 682 u. 1884. B. 17. S. 1889.
„	R. Meldola	Benzaldehyd	Diphenylamin	$ZnCl_2$	Diphenyl-Diamidotriphenylmethan	Chem. Soc. Journ. B. 41. S. 189 und J. B. 1882. S. 424.

Zeit	Autor	Aldehyd	Amin	Kondensirmittel	Produkt	Litteratur
1882	Aktien-Ges. für Anilinfarbenfabrikation	Benzaldehyd Oxybenzaldehyd Nitrobenzaldehyd	Methylanilin Aethylanilin Dimethylanilin Diäthylanilin Diamylanilin Phenyl-Anilin Methyl-Phenylanilin	SO_4H_2 Kaliumbisulfat Natriumbisulfat Ammoniumbisulfat	Methylirte, äthylirte, amylirte, phenylirte Derivate des Diamidotriphenylmethans bezw. deren Oxy- und Nitrosubstitutionsprodukte	Deutsch. Pat. Nr. 23,775 v. 27. Juli 1882.
"	Aktien-Ges. für Anilinfarbenfabrikation	Metasulfosäure des Benzaldehyd	Dimethylanilin Diäthylanilin Methyl-Phenylanilin	Kaliumbisulfat	Tetramethyldiamido-Triphenylmethansulfosäure Tetraäthyldiamido-Triphenylmethansulfosäure Dimethyl-Diphenyl-Diamido-Triphenylmethansulfosäure	Deutsch. Pat. Nr. 25,373 v. 1. Aug. 1882.
1883	Wallach und Wüsten	Benzaldehyd	Dimethylanilin	Kaliumbisulfat	Tetramethyldiamidotriphenylmethan	Ber. deutsch. chem. Ges. 1883. B. 16. S. 150.
"	"	p-Nitrobenzaldehyd	Dimethylanilin	Kaliumbisulfat	p-Nitro-Tetramethyldiamidotriphenylmethan	ibid. 1883. B. 16. S. 150.
"	Renouf	o-Nitrobenzaldehyd	Anilinsulfat	$ZnCl_2$	o-Nitro-Diamidotriphenylmethan	ibid. 1883. B. 16. S. 1307.
"	"	Salicylaldehyd	Anilinsulfat	$ZnCl_2$	o-Oxy-Diamidotriphenylmethan	ibid. 1883. B. 16. S. 1307.
"	Otto Fischer	Trichlor-Benzaldehyd	Dimethylanilin	$ZnCl_2$	Trichlor-Tetramethyldiamidotriphenylmethan	Deutsch. Pat. Nr. 25,827 v. 23. Juni 1883.
"	"	Trichlor-Benzaldehyd	Diäthylanilin	$ZnCl_2$	Trichlor-Tetraäthyldiamidotriphenylmethan	l. c.
"	Bindschedler u. Busch	Dichlor-Benzaldehyd	Dimethylanilin	?	Dichlor-Tetramethyldiamidotriphenylmethan	Tabell. Uebers. d. künstl. Farbstoffe v. Schultz, Julius, 1888, S. 40 u. 41.
1884	Anschütz	Benzaldehyd	Dimethylanilin	Oxalsäure	Tetramethyldiamidotriphenylmethan	Ber. deutsch. chem. G 1884. B. 17. S. 1078.
"	"	Benzaldehyd	Diphenylanilin	Oxalsäure	Diphenyl-Diamidotriphenylmethan	l. c.
"	"	Benzaldehydsulfosäure	Dimethylanilin	Oxalsäure	Tetramethyldiamido-Triphenylmethansulfosäure	l. c.
"	O. Fischer u. C. Schmiedt	o-Nitrobenzaldehyd	Diäthylanilin	Oxalsäure $CaCl_2$ HCl	o-Nitro-Tetraäthyl-Diamidotriphenylmethan	ibid. 1884. B. 17. S. 1893.

1884	O. Fischer u. C. Schmiedt	o-Nitrobenzaldehyd	Dimethylanilin	$ZnCl_2$	o-Nitro-Tetramethyl-Diamidotriphenylmethan	Ber. deutsch. chem. Ges. 1884. B. 17. S. 1889.
„	„	Vanillin	„	$ZnCl_2$		ibid. 1884. B. 17. S. 1895.
1885	Stebbins	Benzaldehyd	Methyl-Benzylanilin	$ZnCl_2$	Dibenzyl-Dimethyl-Diamidotriphenylmethan	Journ. Am. Chem. Soc. B. 7. S. 40 u. 42.
„	Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Cie	m-Nitrobenzaldehyd	Dimethylanilin		m-Nitro-Tetramethyldiamidotriphenylmethan	Deutsch. Pat. Nr. 3767 v. 10. Dez. 1885.
			Diäthylanilin		m-Nitro-Tetraäthyl-Diamidotriphenylmethan	
			Monoäthylanilin		m-Nitro-Diäthyl-Diamidotriphenylmethan	
			Monomethylanilin		m-Nitro-Dimethyl-Diamidotriphenylmethan	
1886	Kaeswurm	p-Chlor-Benzaldehyd	Dimethylanilin	$ZnCl_2$	p-Chlor-Tetramethyldiamidotriphenylmethan	Ber. deutsch. chem. Ges. 1886. B. 19 S. 742.
„	„	p-Chlor-Benzaldehyd	Phenyl-Anilin		p-Chlor-Diphenyl-Diamidotriphenylmethan	ibid. 1886. B. 19. S. 745.
„	„	p-Chlor-Benzaldehyd	Diäthylanilin	Oxalsäure	p-Chlor-Tetramethyl-Diamidotriphenylmethan	ibid. 1886. B. 19. S. 744.
„	„	p-Nitrobenzaldehyd	Diäthylanilin	Oxalsäure	p-Nitro-Tetraäthyl-Diamidotriphenylmethan	ibid. 1886. B. 19. S. 746.
„	Boessneck	Dimethyl-p-Amidobenzaldehyd	Dimethylanilin	$ZnCl_2$	Hexamethyl-Triamidotriphenylmethan	ibid 1886. B. 19. S. 366.
„	„	Dimethyl-p-Amidobenzaldehyd	Dimethylanilin	HCl	Hexamethyl-Triamidotriphenylmethan	ibid. 1886. B. 19. S. 367.
1887	Kock	p-Nitrobenzaldehyd	Dimethyl-m-Toluidinchlorhydrat	$ZnCl_2$	p-Nitro-Tetramethyl-Diamidophenyldimetatolylmethan	ibid. 1887. B. 20. S. 1563.
„	„	p-Nitrobenzaldehyd	Dimethyl-m-Chloranilinchlorhydrat	$ZnCl_2$	p-Nitro-Tetramethyl-Diamido-m-Dichlortriphenylmethan	ibid. 1887. B. 20. S. 1564.
„	„	p-Nitrobenzaldehyd	m-Anisidin	$ZnCl_2$	p-Nitro-Diamidophenyldianisylmethan	ibid. 1887. B. 20. S. 1565.

Geschichtliches. Die erste Leukobase, welche auf die mitgetheilte Weise bereitet wurde, ist das Tetramethyl-Diamidotriphenylmethan, welches von O. Fischer[1]) im Jahre 1877 aus Benzaldehyd, Dimethylanilin und Chlorzink erhalten worden ist. Bald darauf wurde der Körper, behufs Umwandlung in Grün, fabricirt. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, dass man in der Folge nach Fischer's Vorausgang eine Reihe von aromatischen Aminen mit Benzaldehyd und dessen Verwandten unter der Mitwirkung von Chlorzink in den technischen Laboratorien zu condensiren suchte. Bei diesen Versuchen zeigte es sich, dass zwar eine grosse Anzahl von aromatischen Basen und Aldehyden durch Chlorzink condensirt werden, andere dagegen auch nicht. So gab Bittermandelöl und Diäthylanilin kein Resultat. Man suchte deshalb nach neuen Kondensirmitteln und fand, dass Oxalsäure in wasserfreiem Zustande, Schwefelsäure und Salzsäure in all den Fällen zum Ziele führen, wo das Chlorzink den Dienst versagt. Benzaldehyd, Aethylanilin und wasserfreie Oxalsäure geben bei Wasserbadtemperatur das Tetraäthyl-Diamidotriphenylmethan, die Leukobase des Brilliantgrün. Zur selben Zeit, im Jahre 1879, gelang F. Köhler[2]) die Vereinigung des Aethylbenzylanilin mit Bittermandelöl zu Diäthyldibenzyl-Diamidotriphenylmethan, dem wichtigen Vorstoffe der Säuregrünfabrikation. Seitdem hat man viele andere theils schon bekannte, theils neu entdeckte Aldehyde und Basen condensirt. In vorstehender Tabelle sind die bezügl. Arbeiten chronologisch geordnet verzeichnet.

(Tabelle Seite 54, 55, 56, 57.)

Technisches. Von der Natur des Aldehyds bez. des Amins hängt die Wahl des Kondensirmittels ab.

Im Allgemeinen nimmt man für Methylanilin-Condensationen das Chlorzink und zur Kondensirung der höheren Homologen die Oxalsäure, die Schwefelsäure oder das Kaliumbisulfat.

Nitro und Amidobenzaldehyde condensirt man mit Aminen ebenfalls nicht mit Chlorzink, sondern zweckmässig mit jenen sauren Mitteln. Sollen primäre Amine condensirt werden, so versalzt man dieselben erst mit Schwefelsäure.

In allen Fällen mischt man 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Basis plus einem kleinen Ueberschuss an Aldehyd oder Amin und dem Kondensirmittel event. unter Abkühlen. Dann erwärmt man die durch Rühren homogen erhaltenen Mischungen bis zum Verschwinden des Aldehyds auf 80—120°. Meist genügt Wasserbadtemperatur.

Synthese von Leukobasen aus phenylirten Glyoxylsäuren und aromatischen Aminen.

Phenylglyoxylsäuren und aromatische Basen vereinigen sich, wenn ein Kondensirmittel Vorschub leistet, in der Weise, dass Leukobasen entstehen und CO_2 austritt. Man muss glauben, dass bei der Einwirkung von Chlorzink auf ein Gemenge von Dimethylanilin und Phenylglyoxylsäure der Prozess wie folgt sich abspielt:

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_5\\=O\\-CO_2H\end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_5\\-OH\\-CO_2H\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{array}\right.$$

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1877. B. 10. S. 1624.

[2]) Privatmittheilung.

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_5\\-OH\\-CO_2H\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = H_2O + CO_2 + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_5\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-H\end{array}\right.$$

Dem Verlaufe nachstehender Reaktionen dürfte beim Diphenylaminblau-Oxalsäureprozess die geringe Ausbeute an Farbstoff zuzuschreiben sein:

$$C\left\{\begin{array}{l}-OH\\=O\\-CO_2H\end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N{<}\begin{smallmatrix}H\\C_6H_5\end{smallmatrix} = H_2O + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N{<}\begin{smallmatrix}H\\C_6H_5\end{smallmatrix}\\=O\\-CO_2H\end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N{<}\begin{smallmatrix}H\\C_6H_5\end{smallmatrix}\\=O\\-CO_2H\end{array}\right. + 2H\cdot C_6H_4\cdot N{<}\begin{smallmatrix}H\\C_6H_5\end{smallmatrix} = H_2O + CO_2 + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N{<}\begin{smallmatrix}H\\C_6H_5\end{smallmatrix}\\-C_6H_4\cdot N{<}\begin{smallmatrix}H\\C_6H_5\end{smallmatrix}\\-C_6H_4\cdot N{<}\begin{smallmatrix}H\\C_6H_5\end{smallmatrix}\\-H\end{array}\right.$$

Geschichtliches. Die Bildung von Tetramethyldiamidotriphenylmethan aus Phenylglyoxylsäure haben Peter[1]) und Homolka[2]) fast zur selben Zeit beobachtet. Sie erhielten die Leukobase des Malachitgrün aus Phenylglyoxylsäure und Dimethylanilin im Beisein von Chlorzink mit und ohne Wasserzusatz. Später gelang Homolka[3]) die Darstellung einer Leukobase aus Dimethylanilin und Cantharsäure: $(C_8H_{11}O)-CO-CO_2H$.

Aufbau amidirter Triphenylmethane aus 1 Mol. einer zweimal phenylirten C_I-Verbindung und 1 Mol. einer Base.

Synthese von Leukobasen aus Benzhydrolen und aromatischen Monaminen.

Die Synthese von Leukobasen aus Amidobenzhydrolen und aromatischen Aminen gründet sich auf die von Hemilian[4]) beobachtete Bildung des Triphenylmethans aus Benzhydrol und Benzol in Gegenwart von Phosphorpentoxyd:

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_5\\-C_6H_5\\-OH\\-H\end{array}\right. + H\cdot C_6H_5 = H_2O + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_5\\-C_6H_5\\-C_6H_5\\-H\end{array}\right.$$

---

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 1885. B. 18. S. 537.
2) Ber. deutsch. chem. Ges. 1885. B. 18. S. 987.
3) Ber. deutsch. chem. Ges. 1886. B. 19. S. 1088.
4) Ber. deutsch. chem. Ges. 1874. B. 7. S. 1203.

Indem man dem Benzhydrol und Benzol deren Amidoderivate substituirt und statt Phosphoroxyd: HCl oder SO_4H_2 verwendet, erhält man amidirte Triphenylmethane glatt und leicht. So geht beispielsweise aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Dimethylanilin das Hexamethyl-Paraleukanilin hervor:

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -OH \\ -H \end{cases} + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = H_2O + C\begin{cases} -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -H \end{cases}$$

Geschichtliches. Die Darstellung leukobasischer Triphenylmethane nach der von Hemilian gegebenen Schablone wurde von A. Kern[1]) (1883) mit Erfolg unternommen. Die Resultate seiner Versuche bilden den Inhalt eines Patentes der Badischen Anilin- und Sodafabrik[2]). Danach hielt man seiner Zeit die in der Tabelle aufgezeichneten Benzhydrole und Amine für besonders kopulationsgeeignet.

Benzhydrolbasen	Amine
Tetramethyl-Diamidobenzhydrol	Anilin
Tetraäthyl-Diamidobenzhydrol	Orthotoluidin
	Alphanaphtylamin
	Methyl-Anilin
	Aethyl-Anilin
	Amyl-Anilin
	Benzyl-Anilin
	Dimethyl-Anilin
	Diäthyl-Anilin
	Diamyl-Anilin
	Dibenzyl-Anilin
	Dimethyl-Orthotoluidin
	Diäthyl-Orthotoluidin
	Methyläthyl-Anilin
	Methylbenzyl-Anilin
	Aethylbenzyl-Anilin
	Amylbenzyl-Anilin
	Methylphenyl-Anilin
	Aethylphenyl-Anilin
	Dimethyl-Alphanaphtylamin
	Diäthyl-Alphanaphtylamin

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[3]) fanden (1887), dass Dimethylamidobenzhydrol und Dimethylanilin sich zu Tetramethyldiamidotriphenylmethan kondensiren lassen.

Technisches. Die Verarbeitung des in Frage kommenden Hydrols und Amins richtet sich nach den Löslichkeitsverhältnissen der Salze dieser Substanzen. Je nachdem sich dieselben in Wasser, Alkohol oder Eisessig auflösen, geht man vor.

---

[1]) Am. Pat. Nr. 290,891—93.
[2]) Deutsch. Pat. Nr. 27,032 v. 23. Okt. 1883.
[3]) Deutsch. Pat. Nr. 41,751 v. 10. April 1887.

Man löst das Amin und die Benzhydrolbase in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure auf, wenn die Chlorhydrate bezw. Sulfate dieser Basen wasserlöslich sind. Man löst diese Stoffe in mehr oder weniger concentrirter Schwefelsäure auf und versetzt mit Alkohol oder Eisessig, wenn sich das Amin und die Benzhydrolbase bezw. eine dieser Substanzen in Wasser gar nicht oder nur schwer lösen.

Zur Vervollständigung der meist schon ohne Wärmezufuhr eintretenden Reaktion wird die Mischung zweckmässig auf Wasserbadtemperatur erwärmt.

Nach beendigter Kondensation macht man mit Natron alkalisch und bläst das im Ueberschuss zugefügte Amin — wenn es dampfflüchtig ist — mit Wasserdampf ab oder aber lässt es in die Mutterlauge übergehen, wenn ein Abtreiben aus irgend einem Grunde nicht zweckthunlich erscheint.

Darstellung von amidirten Triphenylmethanen aus Triphenylmethanderivaten durch Vornahme von Veränderungen in den substituirenden Gruppen.

Darstellung von Leukobasen aus Nitrotriphenylmethanen.

Unterwirft man ein nitrirtes Triphenylmethan der Einwirkung eines Reduktionsmittels, so entsteht ein Amidotriphenylmethan. Trinitrotriphenylmethan gibt z. B. mit Zink und Essigsäure das Triamidotriphenylmethan:

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NO_2 \\ -C_6H_4\cdot NO_2 \\ -C_6H_4\cdot NO_2 \\ -H \end{cases} + 18H = 6H_2O + C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -H \end{cases}$$

Auch eine Reihe Nitro-Amidotriphenylmethane bezw. deren Alkylsubstitutionsprodukte gehen gleichfalls unter Verlust des Sauerstoffs in reine Amidoverbindungen über.

Reducirt man die Nitrokörper mit Zinkstaub und Salzsäure, so scheint unter dem Einflusse des Nitroderivates Chlor zu entstehen, welches, indem es auf einen Theil des leicht dehydrirbaren Amidokörpers einwirkt, diesen in Farbstoff umwandelt. Letzterer geht dann bei weiterer Einwirkung von Wasserstoff in die entsprechende Leukobase über.

Geschichtliches. Das Trinitrotriphenylmethan wurde 1878 von E. und O. Fischer[1]) zu Triamidotriphenylmethan mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt. Die zeitliche Folge von später ausgeführten Reduktionen ist in der Tabelle aufgezeichnet.

(Tabelle Seite 62 und 63.)

Technisches. Zur Reduktion der Nitrotriphenylmethane bedient man sich am besten des Zinkstaubs und der Salzsäure.

Man löst den Nitrokörper in wässeriger bezw. alkoholischer Salzsäure auf und streut den Zinkstaub allmählich unter Umrühren ein. Die Reaktion befördert man event. durch mässiges Erwärmen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1878. B. 194. S. 274, vgl. auch F. Stolz, deutsch. Pat. Nr. 40,340 v. 7. Nov. 1886.

Zeit	Autor	Nitrokörper	Reduktionsmittel		Produkt	Litteratur
1879	Emil und Otto Fischer	p-Nitro-Diamidotriphenylmethan	Zinkstaub	Salzsäure	Paraleukanilin	Ber. deutsch chem. Ges. 1879. B. 12. S. 803.
„	„	p-Nitro-Tetramethyldiamido-triphenylmethan	Zinkstaub	Salzsäure	Tetramethyl-Triamidotriphenylmethan	ibid. 1879. B. 12. S. 803, u. 1881. B. 14. S. 2524.
„	„	m-Nitro Tetramethyldiamido-triphenylmethan	Zinkstaub	Salzsäure	Tetramethyl-Triamidotriphenylmethan	ibid. 1879. B. 12. S. 803.
1880	O. Fischer	p-Nitro-Diamidotriphenylmethan	Zink		Triamidotriphenylmethan	Deutsch. Pat. Nr. 16,766 v. 31. Dez. 1880.
„	„	p-Nitro-Diamidotolyldiphenylmethan	Eisen		Leukanilin	
„	O. Fischer und Greiff	p-Nitro-Diamidotriphenylmethan	Zinkstaub	Essigsäure	Paraleukanilin	Ber. deutsch. chem. Ges. 1880. B. 13. S. 669.
„	O. Fischer und Ziegler	m-Nitro-Diamidotriphenylmethan	Zikstaub	Salzsäure	Pseudoleukanilin	ibid. 1880. B. 13. S. 671.
1881	O. Fischer	Paranitrokörper vom Typus $C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4.NO_2\\-C_6H_4.N<^R_H\\-C_6H_4.N<^R_H\\-H\end{array}\right.$ und $C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4.NO_2\\-C_6H_4.N<^R_R\\-C_6H_4.N<^R_R\\-H\end{array}\right.$			$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4.NH_2\\-C_6H_4.N<^R_H\\-C_6H_4.N<^R_H\\-H\end{array}\right.$ und $C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4.NH_2\\-C_6H_4.N<^R_R\\-C_6H_4.N<^R_R\\-H\end{array}\right.$	Deutsch. Pat. Nr. 16,707 v. 1. Febr. 1881.
„	Bindschedler und Busch	p-Nitrokörper vom Typus des Para-nitro-Diamidotriphenylmethan			Paraamidokörper vom Typus des Para-leukanilin	Deutsch. Pat. Nr. 17,082 v. 15. April 1881.
1882	O. Fischer	o-Nitro-Tetramethyldiamidotriphenyl-methan	Zinkstaub	Salzsäure	Tetramethyl-Triamidotriphenylmethan	Ber. deutsch. chem. Ges. 1882. B. 15. S. 682.
„	„	p-Nitro-Diamidophenyldianisylmethan	Zinkstaub	Salzsäure	Leukanisidin	ibid. 1882. B. 15. S. 679.
„	„	p-Nitro-Diamidoditolylphenylmethan	Zinkstaub	Salzsäure	Diortholeukanilin	ibid. 1882. B. 15. S. 679.

1883	E. Renouf	o-Nitro-Diamidotriphenylmethan	Zinkstaub	Salzsäure	Triamidotriphenylmethan	Ber. deutsch. chem. Ges. 1883. B 16. S. 1304.
1884	O. Fischer und C. Schmiedt	o-Nitro Tetraäthyldiamidotriphenylmethan	Zinkstaub	Salzsäure	Tetraäthyl-Triamidotriphenylmethan	ibid. 1884. B. 17. S. 1893.
1885	Farbenfabriken vorm. Bayer u. Cie.	Metanitroderivate des Tetramethyl-, Tetraäthyl-, Dimethyl-, Diäthyl-, Trimethyl-, Triäthyl- Diamidotriphenylmethan			Metamamidoderivate des Tetramethyl-, Tetraäthyl-, Dimethyl-, Diäthyl-, Trimethyl-, Triäthyl- Diamidotriphenylmethan	Deutsch. Pat. Nr. 37,067 v. 10. Dez. 1885.
1886	A. Kaeswurm	p-Nitro-Tetraäthyldiamidotriphenylmethan	Zinkstaub	Salzsäure	Tetraäthyl-Triamidotriphenylmethan	Ber. deutsch. chem. Ges. 1886. B. 19. S. 747.
1887	E. Kock	p-Nitro-Tetramethyldiamidoditolylphenylmethan	Zinnchlorid			ibid. 1887. B. 20. S. 1566.
"	"	p-Nitrodichlor-Tetramethyldiamidotriphenylmethan	Zinkstaub	Salzsäure		ibid. 1887. B. 20. S. 1566.
"	"	p-Nitro-Diamidodianisylphenylmethan				ibid. 1887. B. 20. S. 1566.

Verarbeitung bezw. Veredlung der Leukobasen.

Einwirkung von Alkylestern auf primäre, secundäre und tertiäre Leukobasen.

Dass sich die Leukobasen der Rosaniline den Alkylirmitteln gegenüber wie die entsprechenden Farbbasen verhalten, zeigte O. Fischer[1]) (1879), indem er aus Diamidotriphenylmethan mit Jodmethyl das Tetramethyldiamidotriphenylmethan darstellte. 2 Jahre später schlug derselbe Forscher[2]) für technische Zwecke die Methylirung, Aethylirung und Benzylirung einer Reihe di- und tetraalkylirter bezw. phenylirter Paraleukaniline vor. Den Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Cie.[3]) gelingt laut Patenten nicht allein der Ersatz von Wasserstoffatomen in den tri-, tetra- und pentamethylirten bezw. äthylirten Paraleukanilinen durch Benzyl, sondern auch derjenige von Methyl- und Aethylgruppen im Hexamethyl- bezw. Hexaäthyl-Paraleukanilin beim Erhitzen der primären, secundären oder tertiären Farbstoffbasen mit Benzylchlorid.

Technisch kommt nur die Monobenzylirung des Tetramethyl- und des Tetraäthyl-Paraleukanilins, dann auch diejenige der entsprechend tetraalkylirten Pseudoleukaniline in Betracht.

Phenylirung von Amidotriphenylmethanen.

Ueber die Phenylirung von Leukobasen ist soviel wie nichts bekannt. Nach Otto Fischer[4]) sollen aber eine Reihe Basen, vom Typus des Dimethyl- und Tetramethylparaleukanilins:

$$C\begin{cases}-C_6H_4\cdot NH_2\\-C_6H_4\cdot N{<}^{R}_{H}\\-C_6H_4\cdot N{<}^{R}_{H}\\-H\end{cases}\quad\text{und}\quad C\begin{cases}-C_6H_4\cdot NH_2\\-C_6H_4\cdot N(R)_2\\-C_6H_4\cdot N(R)_2\\-H\end{cases}$$

phenylirbar sein. Nach der Manier von Girard und de Laire lassen sich weder Leukanilin noch Paraleukanilin phenyliren.

Acetylirung von amidirten Triphenylmethanen.

Werden ein- oder mehrfach amidirte Triphenylmethane in Essigsäureanhydrid gelöst und gekocht, so entstehen ein- oder mehrfach acetylirte Amidotriphenylmethane. Paraleukanilin gibt beispielsweise Triacetyl-Paraleukanilin.

$$C\begin{cases}-C_6H_4\cdot NH_2\\-C_6H_4\cdot NH_2\\-C_6H_4\cdot NH_2\\-H\end{cases}+3\begin{matrix}C_2H_3O\\|\\O\\|\\C_2H_3O\end{matrix}=3C_2H_3O\cdot OH+C\begin{cases}-C_6H_4\cdot N{<}^{H}_{CO\cdot CH_3}\\-C_6H_4\cdot N{<}^{H}_{CO\cdot CH_3}\\-C_6H_4\cdot N{<}^{H}_{CO\cdot CH_3}\\-H\end{cases}$$

---

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 1879. B. 12. S. 1693.

2) Deutsch. Pat. Nr. 16,707 v. 1. Febr. 1881.

3) Deutsch. Pat. Nr. 31,509 v. 24. April 1884 u. Nr. 37,067 v. 10. Dez. 1885.

4) Deutsch. Pat. Nr. 16,707 v. 1. Febr. 1881.

Da die acetylirten Basen verhältnissmässig glatt in Karbinole überführbar sind, so stellt man erstere für Oxydationszwecke im Kleinen wie im Grossen dar.

Geschichtliches. Dass, wie übrigens nicht anders zu erwarten war, Amidotriphenylmethane acetylirbar sind, zeigten O. Fischer und German[1]), welche beim Kochen von Tetramethyl-Paraleukanilin mit Essigsäureanhydrid ein Acetyl-Tetramethyl-Paraleukanilin erhielten. Bald darauf versuchte Renouf[2]) die Acetylirung von Paraleukanilin und Leukanilin und fand, dass beide Basen beim Kochen mit Essigsäureanhydrid glatt oxydirbare Triacetylleukaniline bilden.

Acetylirtes o-Amido-Tetramethyldiamidotriphenylmethan und Acetyl-Tetraäthyl-Paraleukanilin bereiteten O. Fischer und Schmiedt[3]) bezw. Käswurm[4]) aus den entsprechenden Leukobasen beim Kochen mit Essigsäureanhydrid.

Technisches. Die Darstellung acetylirter Amidotriphenylmethane gelingt leicht, wenn man die in Frage kommenden Basen mit Essigsäureanhydrid oder mit einem Gemenge von Eisessig und wasserfreiem geschmolzenem Natriumacetat die nöthige Zeit am Rückflusskühler kocht. Durch Eingiessen des Reaktionsproduktes in Wasser und Umkrystallisiren des Niederschlags aus Alkohol u. s. w. bekommt man die acetylirten Basen rein.

Sulfurirung der Amidotriphenylmethane und deren N-Substitutionsprodukte.

Lässt man auf Leukobasen sulfurirend wirkende Mittel reagiren, so entstehen Sulfosäuren.

Der Natur der Basen entsprechend bilden sich die Sulfosäuren (mit einem und demselben Mittel) mehr oder weniger leicht. Unschwer sulfurirbar sind im Allgemeinen Benzyl- und Phenyl-tragende Basen, weniger leicht die mit freien Amidogruppen behafteten oder solche, deren Amidwasserstoff durch Fettalkyle ersetzt ist. In allen Fällen geht aber die Sulfosäurebildung leichter vor sich als bei den correspondirenden Farbstoffen, deren complicirterer Bau öfters die Sulfurirung in einer die Farbstoffbildung beeinträchtigenden Weise verlaufen macht. Dies ist auch der Grund, warum man bei Herstellung gewisser Säurefarbstoffe die Leukobase erst sulfurirt und dann oxydirt. Zur Sulfurirung können alle diejenigen Mittel dienen, welche H-ersetzend auf die Farbstoffe einwirken. Von technischem Interesse sind nur die englische Schwefelsäure und die wasserfreie Schwefelsäure bezw. Gemische beider.

Geschichtliches. Das schlechte Resultat der Malachitgrünsulfurirung mag Bindschedler und Busch[5]) bewogen haben, das Säuregrün aus der Leukobase dieser Sulfosäure nach dem Vorgange von Bulk[6]) — welcher aus Triphenyl-Leukanilinsulfosäure durch Oxydation Blausulfosäure erhielt — zu gewinnen. Sie behandelten zu dem Zwecke im Jahre 1879 das Tetramethyldiamidotriphenylmethan mit Schwefelsäure resp. rauchender Säure und bekamen eine Sulfosäure, die sich auf Säuregrün verarbeiten liess. Der saure Charakter war aber in dem Bind-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1883. B. 16. S. 708.
[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1883. B. 16. S. 1303.
[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1884. B. 17. S. 1892.
[4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1886. B. 19. S. 747.
[5]) Deutsch. Pat. Nr. 10,410 v. 10. Juni 1879.
[6]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1872. B. 5. S. 419.

schedler-Busch'schen Farbstoff nicht hinlänglich ausgeprägt. F. Köhler[1]) versuchte deshalb die Darstellung einer in erhöhtem Masse Sulfogruppen aufnehmenden Base und bekam aus Dibenzyldiäthyl-Diamidotriphenylmethan mit rauchender Schwefelsäure das, was er erwartete, eine Trisulfosäure, welche das Zwischenprodukt der „Lichtgrünfabrikation" darstellt. Seitdem hat man auf Grund ähnlicher Speculationen eine Reihe von benzylirten bezw. auch phenylirten Leukobasen sulfurirt und durch Oxydation in Farbstoffe übergeführt. Die Benzyl- bezw. Phenylgruppen sind eben die Träger der Sulfogruppen, sie ermöglichen den leichten Eintritt der letzteren ins Molekul und sind Ausschlag gebend für die Eigenschaften des fertigen Produktes, als da sind Löslichkeit, Tönung u. s. f.

Nachstehende Tabelle gibt ein Bild der spec. von technischem Gesichtspunkte aus unternommenen Versuche über Leukobasensulfurirung.

Zeit	Autor	Leukobase	Litteratur
1880	Bindschedler u. Busch	Tetraäthyl-Diamidotriphenylmethan	
		Tetraamyl-Diamidotriphenylmethan	
		Oxy-Tetramethyl-Diamidotriphenyl-methan	Deutsch. Pat. Nr. 14,944 v. 3. April 1860.
		Oxy-Tetraäthyl-Diamidotriphenylmethan	
		Oxy-Tetraamyl-Diamidotriphenylmethan	
1881	Otto Fischer	Leukobasen vom Typus des $C\begin{cases} -R\cdot N<^{H}_{H} \\ -R\cdot N(R)_2 \\ -R\cdot N(R)_2 \\ -OH \end{cases}$ und $C\begin{cases} -R\cdot N<^{H}_{H} \\ -R\cdot N<^{R}_{H} \\ -R\cdot N<^{R}_{H} \\ -OH \end{cases}$ dann auch die Benzyl- und Phenylsubstitutionsprodukte jener alkylirten Basen.	Deutsch. Pat. Nr. 16,707 v. 1. Febr. 1881.
1884	Hassenkamp für Farbenfabriken vorm. Bayer u. Cie.	Benzyl-Pentamethyl-Paraleukanilin	Deutsch. Pat. Nr. 31,509 v. 24. April 1884 u. Am. Pat. Nr. 331,964 u. 331,965.
		Dibenzyl-Tetramethyl-Paraleukanilin	
		Tribenzyl-Trimethyl-Paraleukanilin	
1885		Tetramethyl-Dibenzyl-Pseudo-Paraleukanilin	
		Trimethyl-Tribenzyl-Pseudo-Paraleukanilin	
		Dimethyl-Tetrabenzyl-Pseudo-Paraleukanilin	Deutsch. Pat. Nr. 37,067 v. 10. Dez. 1885.
		Tetraäthyl-Dibenzyl-Pseudo-Paraleukanilin	
		Triäthyl-Tribenzyl-Pseudo-Paraleukanilin	
		Diäthyl-Tetrabenzyl-Pseudo-Paraleukanilin	

Technisch werthvoll, als Zwischenprodukte der Grün- und Violettfabrikation sind nur die Leukobasen mit Benzylgruppen geworden, vor Allem die Sulfosäuren des Diäthyldibenzyl-Diamidotriphenylmethans, des Benzyltetramethyl-Paraleukanilins und des isomeren Benzyltetramethyl-Pseudo-Paraleukanilins.

---

[1]) Privatmittheilung.

Technisches. Ueber die Sulfurirung der Leukobasen gilt das bei der Farbstoffsulfurirung Mitgetheilte.

Nitrirung der Leukobasen.

Triamidirte Triphenylmethane hat man bis dahin nicht nitriren können. Dagegen gelang Bindschedler und Busch [1]) die Mononitrirung des Diamidotriphenylmethans. Das Vorhandensein einer nicht amidirten Phenylgruppe muss daher als die Ursache dieser Umwandlungsfähigkeit gelten. Ausser dem schon erwähnten Stoffe sind nach den Genannten alle Leukobasen, welche durch Kondensation von Benzaldehyd mit primären, secundären und tertiären Basen entstehen, in der Parastellung nitrirbar.

Ueberführung der mehrfach amidirten Triphenylmethane in Farbstoffe.

Unterwirft man ein zwei- oder dreifach amidirtes Triphenylmethan im Beisein einer Säure der Einwirkung eines dehydrirenden Mittels, so entsteht ein Farbstoff.

Dehydrirend wirken Substanzen, welche O oder Cl abgeben, oder Stoffe, welche Wasserstoff addiren und dann zur Säure werden, wie beispielsweise das Chloranil. Der Natur des Mittels entsprechend nimmt auch die Farbstoffbildung ihren besonderen Verlauf.

I. Das Tetramethyldiamidotriphenylmethan gibt z. B. mit Braunstein in schwefelsaurer Lösung oxydirt das Grün gemäss den Gleichungen:

$$C\begin{cases} -C_6H_5 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ O\cdot SO_3H \\ H \end{matrix} \\ -H \end{cases} + SO_4H_2 + MnO_2 = SO_4Mn + H_2O + C\begin{cases} -C_6H_5 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ O\cdot SO_3H \\ H \end{matrix} \\ -OH \end{cases}$$

$$= H_2O + C\begin{cases} -C_6H_5 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ O\cdot SO_3H \end{matrix} \\ - \text{—} \end{cases}$$

Der Grünbildung — welche unter Austritt von Wasser aus dem normalen Salze des Tetramethyldiamidotriphenylkarbinols stattfindet — geht die Bildung des farblosen Karbinolsalzes voraus. Wie der Braunstein wirken auch PbO_2, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, AsO_4H_3, $Hg(NO_3)_2$, $HgNO_3$, ferner Säure führende atmosph. Luft.

II. Mit einem Cl abgebenden Mittel, z. B. mit $HgCl_2$, wird der Farbstoff aus einem Methanchlorid entstehen:

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 17,082 v. 15. April 1881.

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_5\\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ -H\end{array}\right. + HgCl_2 = Hg + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_5\\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ -C_6H_4\cdot N\begin{array}{l}\diagup CH_3\\ \diagup CH_3\\ \diagdown Cl\\ \diagdown H\end{array}\\ -Cl\end{array}\right.$$

$$= HCl + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_5\\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ -C_6H_4\cdot N\begin{array}{l}\diagup CH_3\\ -CH_3\\ \diagdown Cl\end{array}\\ -\quad\diagup\end{array}\right.$$

Wie das Quecksilberchlorid verhalten sich viele andere Perchloride, so das Fe_2Cl_6, das $PtCl_4$, das Trichlormethylsulfochlorid, dann die Peroxyde im Beisein von Salzsäure.

III. Eine dritte Art der Farbstoffbildung erfolgt unter dem Einfluss des H-addirenden Chloranils:

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_5\\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ -H\end{array}\right. + C_6Cl_4\left\{\begin{array}{l}=O\\ =O\end{array}\right. = C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_5\\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ -C_6H_4\cdot N\begin{array}{l}\diagup CH_3\\ -CH_3\\ \diagdown O\cdot C_6Cl_4\cdot OH\end{array}\\ -\quad\diagup\end{array}\right.$$

Werden Leukobasen mit Chloranil dehydrirt, so findet aller Wahrscheinlichkeit nach eine Bildung von Zwischenprodukten nicht statt, das Chloranil addirt sich einfach mit dem Bestreben, in eine Säure überzugehen.

Geschichtliches. A. W. Hofmann [1]) hat als der Erste Amidotriphenylmethane dehydrirt. Aus Leukanilinsulfat und Baryumsuperoxyd erzeugte er das Anilinroth und denselben Farbstoff erhielt er auch mit Eisenchlorid. Das folgende Jahr, 1863, gelang diesem Chemiker die Umwandlung von Triphenyl-Triamidotolyldiphenylmethan in Anilinblau mit Platinchlorid. Seit jener Zeit, namentlich seit man amidirte Triphenylmethane für technische Zwecke bereitet, sind viele Leukobasen auf ihren Farbstoffüberführungswerth geprüft worden. Die nachstehende Tabelle enthält alle diejenigen Basen, welche die Litteratur farbgebend genannt hat.

(Tabelle Seite 69, 70, 71, 72, 73.)

Technisches. Auch hier müssen für jede einzelne Base die günstigsten Dehydrirbedingungen erforscht werden.

Im Allgemeinen oxydirt man diejenigen Leukobasen, deren Salze sich in Wasser lösen, mit Bleisuperoxyd, wasserunlösliche dagegen mit Chloranil. Im ersteren Falle löst man 1 Mol. Base in 3 Mol. HCl auf, verdünnt mit einer hinreichenden Menge

---

[1]) Proceed. Roy. Soc. B. 12. S. 2 u. S. 578 u. B. 13. S. 9.

Zeit	Autor	Leukobase	Dehydrirmittel	Säure	Farbe	Litteratur
1862	A. W. Hofmann	Triamido-Diphenyltolylmethan	BaO_2	SO_4H_2	roth	Proc. Roy. Soc. B. 12. S. 2., J. B. 1863. S. 350.
„	„	Triamido-Diphenyltolylmethan	Fe_2Cl_6		roth	
„	„	Triamido-Diphenyltolylmethan	$K_2Cr_2O_7$		roth	
1863	„	Triphenyl-Leukanilin	$PtCl_4$		blau	Proc. Roy. Soc. B. 12. S. 578 u. B. 13. S. 9. u. J. B. 1863. S. 418.
1877	Otto Fischer	Tetramethyl-Diamidotriphenylmethan	O der Luft	HCl	grün	Ber. deutsch. chem. G. 1877. B. 10. S. 1625.
1878	„	Tetramethyl-Diamidotriphenylmethan	MnO_2	HCl	grün	ibid. 1878. B. 11. S. 951.
„	„	Tetramethyl-Diamidotriphenylmethan	$KMnO_4$	SO_4H_2		
„	„	Tetramethyl-Diamidotriphenylmethan	$K_2Cr_2O_7$	SO_4H_2		
„	E. u. O. Fischer	Hexamethyl-Triamidotriphenylmethan	MnO_2	SO_4H_2	violett	ibid. 1878. B. 11. S. 2097.
1879	„	Tetramethyl-Diamido-m-Nitro-Triphenylmethan	MnO_2	SO_4H_2	grün	ibid. 1879. B. 12. S. 799.
„	„	Tetramethyl-Diamido-m-Nitro-Triphenylmethan	Chloranil		grün	
„	„	Tetramethyl-Diamido m-Amido-Triphenylmethan				
„	Otto Fischer	Tetramethyl-Diamido-Propyl-Triphenylmethan	MnO_2	SO_4H_2	blaugrün	ibid. 1879. B. 12. S. 1688.
„	E. u. O. Fischer	Hexamethyl-Triamido-Triphenylmethan-Methylchlorid	MnO_2	SO_4H_2	grün	ibid. 1879. B. 12. S. 2352.
„	Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning	Leukanilin	Chloranil			Deutsch. Pat. Nr. 11,412 v. 11. Nov. 1879.
„		Methyl-Diamidotriphenylmethane				
„		Aethyl- „				
„	„	Phenyl- „				
„	„	Benzyl- „				
1880	O. Fischer und Ph. Greiff	Hexamethyl-Paraleukanilin	Chloranil		violett	Ber. deutsch. chem. Ges. 1880. B. 13. S. 671.
„		Paraleukanilin	Chloranil		roth	
„	„	Paraleukanilin	$HgCl_2$		roth	
„	„	Tetramethyl-Diamidotriphenylmethan	Chloranil		grün	
„	O. Fischer und J. Ziegler	o-Amido-Di-p-Amidotriphenylmethan	O der Luft		violett	ibid. 1880. B. 13. S. 674.
„	O. Fischer	Paraleukanilin	AsO_4H_3, $HgCl_2$, $Hg(NO_3)_2$			Deutsch. Pat. Nr. 16,676 v. 31. Dez. 1880.
„	„	Leukanilin				
„	„	p-Nitro-Diamidotriphenylmethan				
„	„	p-Nitro-Diphenyldiamido-Triphenylmethan				

Zeit	Autor	Leukobase	Dehydrirmittel	Säure	Farbe	Litteratur
1880	J. F. Espenschied	Tetramethyl-Diamidotriphenylmethan	Trichlormethylsulfochlorid			Deutsch. Pat. Nr. 14,621 v. 28. Dez. 1880.
		Dimethyl-Paraleukanilin				
		Diäthyl- "				
		Diamyl- "				
		Dibenzyl- "				
		Diphenyl- "				
		Ditolyl- "				
		Ditolyl-Triamido-Phenylditolylmethan				
		Tetramethyl-Paraleukanilin	Quecksilbersalze			
		Tetraäthyl- "	Arsensäure			Deutsch. Pat. Nr. 16,707 v. 1. Febr. 1881.
		Dimethyldiäthyl-Paraleukanilin	Nitrobenzol u. $FeCl_2$			
		Tetraamyl- "				
		Dimethyldiphenyl- "				
		Diäthyldiphenyl- "				
1881	Otto Fischer	Dibenzyldiphenyl- "				
		Methyl- Substitutionsprodukte der oben erwähnten Basen				
		Aethyl- "				
		Benzyl- "				
		Phenyl- "				
		Paraleukanilin				
		Triamido-Phenylditolylmethan				
		Triamido-Phenyldixylylmethan				
		Dimethyldibenzyl-Paraleukanilin	Chloranil			
		Diäthyldibenzyl- "	MnO_2			Deutsch. Pat. Nr. 16,710 v. 24. Febr. 1881.
		Dimethylditolyl- "	PbO_2			
		Dimethylditolyl-Triamidophenylditolylmethan				
		Diäthylditolyl-Paraleukanilin				
		Diäthylditolyl-Triamidophenylditolylmethan				

		o-Oxy-Tetramethyldiamidotriphenylmethan	PbO_2		grün	
		o-Oxy-Tetramethyldiamidotriphenylmethan	MnO_2		grün	
		o-Acetyloxy-Tetramethyldiamidotriphenylmethan			grün	
		p-Oxy-Tetramethyldiamidotriphenylmethan	Chloranil		violettroth	
1881	Otto Fischer	p-Oxy-Tetramethyldiamidotriphenylmethan	MnO_2		grün	Ber. deutsch. chem. Ges. 1881. B. 14. S. 2522.
		p-Acetyloxy-Tetramethyldiamidotriphenylmethan			grün	
		p-Nitro-Tetramethyldiamidotriphenylmethan	MnO_2	SO_4H_2	grün	
		Tetramethyl-Paraleukanilin	O der Luft		roth	
		Tetramethyl-Paraleukanilin	MnO_2		violettroth	
		Tetramethyl-Paraleukanilin	PbO_2		violettroth	
"	Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning	Leukanilinsalze	Eisenoxydhydrat			
		Leukanilinsalze	Kupferoxydhydrat			Deutsch. Pat. Nr. 19.484 v. 3. Jan. 1882.
		Leukanilinsalze	Manganoxydhydr.			
1882	O. Doebner	Diamidotriphenylmethan			violett	Ber. deutsch. chem. G. 1882. B. 15. S. 236.
"	Otto Fischer	p-Amido-Diamido-Phenylditolylmethan			roth	ibid. 1882. B. 15. S. 679.
"	"	p-Nitro-Diamido-Phenyldianisylmethan	Chloranil	Essigsäure	gelbgrün	ibid. 1882. B. 15. S. 679.
"	"	Leukanisidin	O der Luft	HCl	rothviolett	ibid. 1882. B. 15. S. 682.
"	"	o-Nitro-Tetramethyl-Diamidotriphenylmethan	PbO_2	SO_4H_2	blaugrün	ibid. 1882. B. 15. S. 682, u. 1884. B. 17. S. 1890.
1883	O. Fischer und German	p-Acetamido-Tetramethyldiamidotriphenylmethan	MnO_2	SO_4H_2	grün	ibid. 1883. B. 16. S. 706.
"	R. Meldola	Diphenyl-Diamido-Triphenylmethan	Dibromalphanaphtol		grün	Chem. News B. 47. S. 27, J. B. 1883. S. 941.
"	Renouf	Triacetyl-Leukanilin	$K_2Cr_2O_7$	Essigsäure		Ber. deutsch. chem. G. 1883. B. 16. S. 1304.
"	"	Triacetyl-Paraleukanilin	$K_2Cr_2O_7$	Essigsäure		ibid. 1883. B. 16. S. 1304.
"	Otto Fischer	Trichlor-Tetramethyldiamidotriphenylmethan			grün	Deutsch. Pat. Nr. 25,827 v. 23. Juni 1883.
"	"	Trichlor-Tetraäthyldiamidotriphenylmethan			grün	l. c.
"	Bindschedler und Busch	Dichlor-Tetramethyldiamidotriphenylmethan			grün	Tabell. Uebers. d. künstl. org. Farbstoffe v. G. Schultz u. P. Julius 1888. S. 41.
"	Badische Anilin- u. Sodafabrik bezw. Caro u. Kern	Tetramethyl-Paraleukanilin			rothviolett	
		Tetramethyl-Triamido-Diphenyltolylmethan			rothviolett	Deutsch. Pat. Nr. 27,032 v. 23. Okt. 1883.
		Tetramethyl-Triamido-Diphenylalphanaphtylmethan	Chloranil		blau	
"	"	Pentamethyl-Paraleukanilin			violett	
"	"	Tetramethyl-Aethyl-Paraleukanilin				

Zeit	Autor	Leukobase	Dehydrirmittel	Säure	Farbe	Litteratur
		Tetramethyl-Amyl-Paraleukanilin				
		Hexamethyl-Paraleukanilin			blauviolett	
		Pentamethyl-Aethyl-Paraleukanilin				
		Tetramethyl-Diäthyl- „				
		Tetramethyl-Diamyl- „				
		Tetramethyl-Dibenzyl- „			blauviolett	
		Pentamethyl-Benzyl- „				
		Tetramethyl-Aethyl-Benzyl-Paraleukanilin				
		Tetramethyl-Amyl-Benzyl- „				
		Pentamethyl-Phenyl-Paraleukanilin			blauviolett	
		Tetramethyl-Aethyl-Phenyl-Paraleukanilin				
		Hexamethyl-Triamido-Diphenyltolylmethan				
		Tetramethyl-Diäthyl-Triamido-Diphenyltolylmethan				
1883	Bad. Anilin- u. Sodafabrik bzw. Caro u. Kern	Hexamethyl-Triamido-Diphenylnaphtylmethan			röthlich-blau	Deutsch. Pat. Nr. 27,032 v. 23. Okt. 1883.
		Tetramethyl-Diäthyl-Triamido-Diphenylnaphtylmethan				
		Tetraäthyl-Paraleukanilin				
		Tetraäthyl-Triamido-Diphenyltolylmethan				
		Tetraäthyl-Triamido-Diphenylnaphtylmethan				
		Tetraäthyl-Methyl-Paraleukanilin				
		Pentaäthyl-Paraleukanilin				
		Tetraäthyl-Amyl-Paraleukanilin				
		Tetraäthyl-Benzyl-Paraleukanilin				
		Tetraäthyl-Dimethyl-Paraleukanilin				
		Pentaäthyl-Methyl-Paraleukanilin				
		Hexaäthyl-Paraleukanilin				
		Tetraäthyl-Diamyl-Paraleukanilin				
		Tetraäthyl-Dibenzyl-Paraleukanilin				
		Tetraäthyl-Methyl-Benzyl-Paraleukanilin				
		Pentaäthyl-Benzyl-Paraleukanilin				

1883	Bad. Anilin- u. Sodafabrik bzw. Caro u. Kern	Tetraäthyl-Amyl-Benzyl-Paraleukanilin				Deutsch. Pat. Nr. 27,032 v. 23. Okt. 1883.
		Tetraäthyl-Methyl-Phenyl-Paraleukanilin				
		Tetraäthyl-Dimethyl-Triamido-Diphenyltolylmethan				
		Pentaäthyl-Phenyl-Paraleukanilin				
		Hexaäthyl-Triamido-Diphenyltolylmethan				
		Tetraäthyl-Dimethyl-Triamido-Diphenylnaphtylmethan				
		Hexaäthyl-Triamido-Diphenyltolylmethan				
„	O. Fischer und Körner	Acetyl-Pentamethyl-Paraleukanilin	Chloranil	Essigsäure	grün	Ber. deutsch. chem. G. 1883. B. 16. S. 2907.
		Pentamethyl-Paraleukanilin			violett	ibid. 1883. B. 16. S. 2907.
1884	O. Fischer und Schmiedt	Tetramethyl-Diamido-o-Amido-Triphenylmethan	PbO_2		blau	ibid. 1884. B. 17. S. 1889.
		Tetramethyl-Diamido-o-Amido-Triphenylmethan	MnO_2		blau	
		Tetramethyl-Diamido-o-Amido-Triphenylmethan	Chloranil	Essigsäure	blau	
		o-Acetamido-Tetramethyldiamido-Triphenylmethan	MnO_2	SO_4H_2	grün	
		o-Amido-Tetraäthyldiamido-Triphenylmethan	PbO_2	SO_4H_2	grün	
		p-Oxy-Tetramethyldiamido-Diphenylanisylmethan	PbO_2	SO_4H_2	violett	
		p-Oxy-Tetramethyldiamido-Diphenylanisylmethan	Chloranil		violett	
1885	Stebbins	Dimethyl-Dibenzyl-Diamido-Triphenylmethan	Chloranil		grün	Journ. Am. Chem. Soc. B. 7. S. 40 u. 42 und J. B. 1885. S. 2223.
1886	Kaeswurm	p-Chlor-Diphenyldiamido-Triphenylmethan	Chloranil		grün	Ber. deutsch. chem. G. 1886. B. 19. S. 745.
		p-Chlor-Tetramethyldiamido-Triphenylmethan	MnO_2	SO_4H_2	grün	ibid. 1886. B. 19. S. 744.
		p-Chlor-Tetraäthyldiamido-Triphenylmethan	MnO_2	SO_4H_2	grün	ibid. 1886. B. 19 S. 745.
		p-Nitro-Tetraäthyldiamido-Triphenylmethan	Chloranil		gelbgrün	ibid. 1886. B. 19. S. 747.
		Tetraäthyl-Triamido-Triphenylmethan	O der Luft		roth	l. c.
		Tetraäthyl-Triamido-Triphenylmethan	Chloranil		violett	l. c.
		Acetyl-Tetraäthyl-Paraleukanilin			grün	l. c.
„	B. Homolka	Leukobase aus Cantharsäure und Dimethylanilin	MnO_2	SO_4H_2	grün	ibid. 1886. B. 19. S. 1088.
			AsO_4H_3	HCl	violett	
			Chloranil	HCl	violett	
1887	Kock	m-Amido-Diamidodianisylphenylmethan			blauviolett	ibid. 1887. B. 20. S. 1566.
1888	C. Heumann	Tetramethyldiamido-Triphenylmethan	Fe_2Cl_6			Die Anilinfarben u. ihre Fabrikation. 1888. S. 39.
			Ferridcyankalium			
			Chloranil			

Wasser und versetzt die Lösung mit 1 Mol. PbO_2, das man in fein vertheiltem Zustande zurührt. Weingeistlösliche Leukobasen löst man in mit Essigsäure versetztem Spiritus auf und vermischt mit einer alkoholischen Lösung von Chloranil.

Ueberführung der Sulfosäuren amidirter Triphenylmethane in Säurefarbstoffe.

Wenn Leukobasen in Gegenwart einer Säure mit einem Sauerstoff oder Chlor abgebenden Agens behandelt werden, so verlieren sie 2 Atome Wasserstoff und gehen in Farbstoffe über. Ebenso verhalten sich die Sulfosäuren der mehrfach amidirten Triphenylmethane.

Tetramethyldiamidotriphenylmethan-Monosulfosäure erzeugt mit einem Peroxyd die Sulfosäure des Malachitgrün:

$$C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - H \\ - C_6H_4 \cdot SO_2OH \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{array}\right. - 2H = C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot N\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \\ - \text{———} \\ \quad\quad\quad O \\ - C_6H_4 \cdot SO_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{array}\right.$$

und ähnlich verhalten sich alle Sulfosäuren der Leukobasen.

Geschichtliches. Die wichtige Entdeckung, dass die Sulfosäuren der Leukobasen der Rosaniline durch Dehydrirung in Säurefarbstoffe übergeführt werden können, hat Bulk[1]) im Jahre 1872 gemacht. Dieser Chemiker hat sowohl die Mono- als auch die Tetrasulfosäure des Triphenylleukanilin durch Oxydation in Alkali- bezw. Wasserblausulfosäuren umgewandelt. Nachdem Leukobasen auch im Grossen dargestellt werden konnten, haben Bindschedler und Busch[2]), dann auch F. Koehler[3]) einige nach O. Fischer's Weise bereitete Basen sulfurirt und zum Zwecke der Ueberführung in Säurefarbstoffe nach Bulk's Manier dehydrirt. Bindschedler und Busch erhielten so im Jahre 1879 aus Tetramethyldiamidotriphenylmethansulfosäure das „Helvetiagrün", Koehler aus Diäthyldibenzyl-Diamidotriphenylmethan-Trisulfosäure das „Lichtgrün". Bulk gebührt demnach die Ehre der wissenschaftlichen Entdeckung dieser neuen Säurefarbstoffbereitungsmethode, Bindschedler-Busch und Köhler dagegen das Verdienst der industriellen Erfindung. Noch im selben Jahre verwendeten Meister, Lucius und Brüning[4]) das Chloranil zur Ueberführung von Leukanilinsulfosäure ins Karbinol. Nach dem Jahre 1879 sind die in der Tabelle aufgezählten Sulfosäuren in Säurefarbstoffe übergeführt worden.

(Tabelle Seite 75.)

Technisches. Die Dehydrirung der Sulfosäuren der Leukobasen führt man zweckmässig mit Bleisuperoxyd aus, das man zur in Wasser gelösten Sulfosäure einrührt. Das PbO_2 wird frisch bereitet verwendet. Man nimmt auf 1 Mol. Leukobase 1 Mol. PbO_2. Von der Zahl der in der Base enthaltenen Sulfogruppen hängt es ab, ob man zur Oxydation noch Schwefelsäure verwendet.

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1872. B. 5. S. 419.
[2]) Deutsch. Pat. Nr. 10,410 v. 10. Juni 1879.
[3]) Privatmittheilung aus Buffalo (N.-Y.).
[4]) Deutsch. Pat. Nr. 11,412 v. 11. Nov. 1879.

Zeit	Autor	Leukobasensulfosäure	Dehydrirmittel	Litteratur
1880	Bindschedler und Busch	Tetraäthyldiamido-Triphenylmethansulfosäure Tetraamyldiamido- " Oxy-Tetramethyldiamido-Triphenylmethansulfosäure Oxy-Tetraäthyldiamido- " Oxy-Tetraamyldiamido- "	Bleisuperoxyd	Deutsch. Pat. Nr. 14,944 v. 3. April 1880.
"	J. F. Espenschied	Tetramethyldiamido-Triphenylmethansulfosäure	Trichlormethyl-sulfochlorid	Deutsch. Pat. Nr. 14,621 v. 28. Dez. 1880.
1881	O. Fischer	Sulfosäuren von Basen vom Typus $C \begin{cases} -C_6H_4.NH_2 \\ -C_6H_4.N<^H_R \\ -C_6H_4.N<^H_R \\ -H \end{cases}$ und $C \begin{cases} -C_6H_4.NH_2 \\ -C_6H_4.N(R)_2 \\ -C_6H_4.N(R)_2 \\ -H \end{cases}$		Deutsch. Pat. Nr. 16,707 v. 1. Febr. 1881.
1884	Hassenkamp f. Farbenfabriken vorm. Bayer u. Cie.	Benzylmethyl-Paraleukanilin-Sulfosäure Benzylpentamethyl-Paraleukanilin-Sulfosäure Dibenzyltetramethyl- " Tribenzyltrimethyl- " Alkyl-benzylirte Leukaniline	Blei- und Mangan-dioxyd	Deutsch. Pat. Nr. 31,509 v. 24. Apr. 1884.
"	R. Henriques	Leukanilin-Sulfosäure	Kaliumbichromat	Deutsch. Patanm. Nr. 4809 v. 24. Dez. 1884.
1885	Hassenkamp f. Farbenfabriken vorm. Bayer u. Cie.	Tetramethyl-Dibenzyl-Pseudoparaleukanilin-Sulfosäure Trimethyl-Dibenzyl- " Dimethyl-Tetrabenzyl- " Tetramethyl-Dibenzyl- " Triäthyl-Tribenzyl- " Diäthyl-Tetrabenzyl- "	PbO_2 und MnO_2	Deutsch. Pat. Nr. 37,067 v. 10. Dez. 1885.

Diamidotriphenylkarbinole.

Während das Diamidotriphenylkarbinol ein werthloses Violett darstellt, besitzen die Derivate dieses Farbstoffs, vor Allem die alkylirten, die alkylbenzylirten, die benzylirten und phenylirten resp. auch deren Substitutionsprodukte und unter diesen die Sulfosäuren, hervorragende Eigenschaften.

Einige dieser gelbgrün bis blaugrün färbenden Substanzen sind darum für die Färberei von grösster Wichtigkeit geworden.

Diamidotriphenylkarbinol.

Bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Anilin wird Diphenylbenzamidin

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_5 \\ =N\cdot C_6H_5 \\ -N\begin{array}{l}\diagup H \\ \diagdown C_6H_5\end{array} \end{array}\right.$$

gebildet. Man kann jedoch auch den Gang der Reaktion so leiten, dass das Benzotrichlorid nicht auf die Amidogruppe, sondern auf den Benzolrest des Anilins wirkt. Dann wendet man eine Methode an, welche dem Coupier'schen Fuchsinprozess nachgebildet ist. Oscar Doebner[1]), dem diese Methode zu verdanken ist, stellt das bis dahin technisch unwichtige Diamidotriphenylkarbinol wie folgt dar:

40 Th. Anilinchlorhydrat, 45 Th. Nitrobenzol, 40 Th. Benzotrichlorid und 5 Th. Eisenfeile werden gemischt und am aufsteigenden Kühler 3—4 St. bei 180° erhitzt. Aus der blauvioletten Schmelze wird das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser extrahirt. Aus dem Filtrate scheidet sich das salzsaure Salz der Base in dunkelblauen Krystallen aus.

Der Farbstoff entsteht auch nach Doebner[2]), wenn man das ölige Produkt der Einwirkung von PCl_5 auf Amidobenzophenon:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ =O \\ -C_6H_5 \end{array}\right. + PCl_5 = POCl_3 + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot N\begin{array}{l}\diagup H \\ -H \\ \diagdown Cl\end{array} \\ -\underline{\qquad}\diagup \\ -Cl \\ -C_6H_5 \end{array}\right.$$

mit Anilin und Vitriolöl versetzt:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot N\begin{array}{l}\diagup H \\ -H \\ \diagdown Cl\end{array} \\ -\underline{\qquad}\diagup \\ -Cl \\ -C_6H_5 \end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot NH_2 = HCl + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot N\begin{array}{l}\diagup H \\ -H \\ \diagdown Cl\end{array} \\ -\underline{\qquad}\diagup \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_5 \end{array}\right.$$

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1882. B. 15. S. 234.

[2]) Deutsch. Pat. Nr. 11,412 v. 11. Nov. 1879.

Von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning[1]) ist das Violett durch Oxydation von Diamidotriphenylmethan mit Chloranil erhalten worden. Diese Leukobase kann man nach Otto Fischer[2]) durch Kondensation von Anilinsulfat mit Benzaldehyd in Gegenwart von Chlorzink:

$$C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_5 \\ = O \\ - H \end{array}\right. + 2H \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 = H_2O + C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_5 \\ - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - H \end{array}\right.$$

oder nach C. Ullmann[3]) durch Erhitzen von Benzylidenanilid mit Anilinchlorhydrat in anilinischer Lösung

$$C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_5 \\ = N \cdot C_6H_5 \\ - H \end{array}\right. + C_6H_5 \cdot NH_2 = C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_5 \\ - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - H \end{array}\right.$$

leicht bereiten, aber die schwierige Ueberführbarkeit der Leukobase ins Karbinol, sowie des letzteren geringer Farbwerth schliessen eine Herstellung des Präparates, seiner selbst wegen, aus und lassen auch von einer Ueberführung in alkylirte und phenylirte Derivate absehen.

Oxy-Diamidotriphenylkarbinol.

(Corallin R., Päonin, Coralline rouge, Péonine, Rosophenolin.)

Wie Lauth[4]) mittheilt, hat Jules Persoz im Januar 1860 das Päonin entdeckt. Er erhielt den Farbstoff durch Erhitzen von 1 Th. Corallin mit 3 Th. Ammoniak auf 150° im Papin'schen Digestor während 3 Stunden.

Da, wie Zulkowsky[5]) zeigte, das Corallin aus Corallinphtalin, Aurin, oxydirtem Aurin und Methylaurin besteht, so darf man annehmen, dass das Persoz'sche Präparat neben anderen amidirten Substanzen auch das Oxy-Diamidotriphenylkarbinol enthalten hat und letzteres aus Aurin im Sinne der Gleichung:

$$C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot OH \\ - C_6H_4 \cdot OH \\ - C_6H_4 \cdot OH \\ - OH \end{array}\right. + 2H \cdot NH_2 = 2H_2O + C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot OH \\ - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - OH \end{array}\right.$$

hervorging.

Das Verfahren zur Darstellung des Päonins ist 2 Jahre lang geheim[6]) gehalten worden, endlich liessen es die Inhaber Guinon, Marnas und Bonnet[7]) in Frank-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1882. B. 15. S. 232.
[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1882. B. 15. S. 676.
[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1885. B. 18. S. 2094.
[4]) Dictionn. chim. Wurtz. B. 1. S. 498.
[5]) Ann. chem. Pharm. B. 194. S. 119 u. B. 202. S. 184.
[6]) Vergl. Rapports du Jury international de l'exposition de Londres 1862. B. 1. S. 302 u. Reports by the Juries S. 135.
[7]) Rep. chim. appl. 1862. S. 450.

reich patentiren. Nach dem Patente entsteht das Roth beim Erhitzen von 1 k Corallin, 2,5 k Ammoniak während 3 St. bei 150°.

Wurtz[1]) beschrieb 1876 die Darstellung des Präparates wie folgt:

2 Th. Corallin werden mit 1 Th. Ammoniak von 0,91 spez. Gew. in einem Autoclaven auf 125—40° erhitzt. Nach etwa 1stündiger Digestion zieht man eine Probe und unterbricht bezw. setzt die Operation noch so lange fort, bis der Farbstoff die gewünschte Tönung hat. Dann wird der Kesselinhalt in schwefelsaures Wasser geschüttet. Der Farbstoff fällt aus, wird gewaschen und getrocknet.

Nach Ch. Lowe's[2]) Schilderung entsteht ein „Rosophenolin" genanntes Präparat beim Digeriren von Corallin mit 10 Th. einer wässerigen, alkoholischen oder phenolischen Lösung von Ammoniak und 1 Th. Benzoesäure bei 100—200°.

Zum Färben von Seide und Wolle löst man die Substanz in Weingeist und etwas Soda auf, giesst die Lösung in Wasser und macht den Farbstoff in der Flotte mit Weinsäure frei. Das Präparat färbt carmoisinroth. Da die Tinction an die Blüthe der Paeonia erinnert, so nannte man den Körper „Päonin", später „Corallin", weil die damit hervorgebrachten Töne der Farbe der rothen Korallen am ähnlichsten erachtet wurden.

Die Abkömmlinge des Diamidotriphenylkarbinols.

Das zuerst dargestellte Grün, welches — wie wir heute annehmen müssen — zu dieser Farbstoffgruppe gehört, ist das von A. Poirrier, Ch. Lauth und Ch. Bardy[3]) im Jahre 1869 aus Dibenzylanilin mit Arsensäure erhaltene „Vert de Paris". Das Präparat scheint aber in Folge seiner blossen Spritlöslichkeit, dann auch wegen dem hohen Gestehungspreise nicht lange fabricirt worden zu sein, so dass nach wie vor das ältere Methylgrün in der Färberei verwendet wurde.

Ein dem Pariser Grün ähnlich geeigenschaftetes weingeistlösliches Grün entdeckte R. Meldola[4]) 1877. Als die Ueberführung des — aus sogenanntem Benzyldiphenylamin und Arsensäure erzeugten und — „Viridin" genannten Präparates in eine wasserlösliche Monosulfosäure, welche die Eigenschaften des Alkaliblau theilte, gelungen war, fand der Farbstoff in dieser Form Eingang in die Technik. Doch blieb seine Anwendung auf England beschränkt.

Der erste in grossem Massstabe fabricirte Farbstoff der Gruppe, das salzsaure Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol, resp. dessen Anhydrid, wurde im Jahre 1878 von Oscar Doebner[5]) durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin erhalten und bald darauf mit ausgezeichnetem Erfolge von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin — welche das Döbner'sche Verfahren eignete und in Deutschland, Frankreich, England und in den Vereinigten Staaten patentiren liess — fabricirt und als „Malachitgrün" in den Handel gebracht.

Schon ein Jahr vorher, im Jahre 1877, hatte auch Otto Fischer[6]) bei der Oxydation eines Kondensationsproduktes, das er aus Bittermandelöl und Dimethylanilin bereitet hatte, die Bildung eines grünen Farbstoffs beobachtet, welcher, wie spätere

---

[1]) Progrès de l'industrie des matières colorantes p. Wurtz 1876. S. 148.

[2]) Engl. Pat. Nr. 5554 v. 22. Nov. 1882; Ber. deutsch. chem. Ges. 1884. B. 17. S. 35 (R. B.)

[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1870. B. 3. S. 807, franz. Pat. v. 28. Sept. 1869.

[4]) Journ. chem. Soc. May 1882.

[5]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1878. B. 11. S. 1236.

[6]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1877. B. 10. S. 1624.

Untersuchungen zeigten, mit Malachitgrün identisch ist. Wenn demnach Otto Fischer die Ehre der wissenschaftlichen Entdeckung gebührt, so kommt Oscar Doebner das Verdienst zu, das Grün industriell entdeckt und seinen technischen Werth voll und ganz erkannt zu haben.

Kaum war jedoch die grosse Wichtigkeit des begehrten Farbmaterials Ueberzeugung Aller geworden, so ergriffen einige Fabriken, wie es scheint zuerst die Badische Anilin- und Sodafabrik, gegenüber der durch Patente geschützten Fabrikation, die von Fischer aufgefundene Bildungsweise und gründeten darauf ein Verfahren, welches in kurzer Zeit dem Benzotrichloridprozess als gleichwerthig gegenübergestellt werden konnte.

Obwohl die concurrirenden Parteien in der nun folgenden Zeit in erster Linie auf Ausarbeitung des Benzotrichlorid-, bezw. Benzaldehyd-Darstellungsverfahrens, dann auch der Dimethylanilinverarbeitungsmethoden selbst bedacht sein mussten, so wurde doch auch schon die Erweiterung und Verallgemeinerung der Doebner'schen und Fischer'schen Reaktion angestrebt und versucht. Dabei zeigte es sich, dass beide Reaktionen in derselben Weise zwischen Benzotrichlorid resp. Bittermandelöl und einer grossen Anzahl tertiärer Amine unter Hervorgehung von Diamidoabkömmlingen des Triphenylmethans verlaufen. Obgleich nun die Gewinnung der Diamidotriphenylkarbinole aus Benzotrichlorid praktischer erscheint, weil hier der Farbstoff in einer Operation gebildet wird, so musste das Doebner'sche Verfahren doch sehr bald preisgegeben werden und heute werden alle diese Verbindungen durch Kondensation von Bittermandelöl mit tertiären Basen und Oxydation der gebildeten Leukobasen fabrikmässig bereitet. Der Grund, dass das Benzotrichloridverfahren unterlag, liegt weniger in den Ausbeuteverhältnissen als vielmehr in der schwierigen Beschaffbarkeit eines Benzotrichlorids, das auch nur einigermassen frei von im Benzolkerne chlorirten Benzotrichloriden, von Benzalchlorid u. s. w. ist. Die aus demselben dargestellten Reaktionsprodukte sind daher nicht nur schwer zu reinigen, sondern letzteres gelingt nicht einmal und man erhält schliesslich Präparate, die keineswegs den Anforderungen entsprechen, welche der Konsument an die Reinheit und Einheitlichkeit eines Grüns stellt. Dagegen wurden in kurzer Zeit die Hindernisse, die sich anfänglich dem Benzaldehydverfahren entgegenstellten, aus dem Wege geräumt und es gelang nicht allein die fabrikatorische Erzeugung von fast chemisch reinem Bittermandelöl, sondern es glückte auch dessen Vereinigung mit tertiären Basen vor Allem mit Dimethyl- und Diäthylanilin bei Anwendung passender Kondensationsmittel, wie Chlorzink, Schwefelsäure, Oxalsäure quantitativ zu gestalten und durch Wahl des richtigen Oxydationsmittels die billig erstellbaren Leukobasen mit verhältnissmässig guter Ausbeute in Farbstoff umzuwandeln. Unter Anpassung der zur Herstellung anderer Rosanilinfarbstoffe dienenden Reinigungsmethoden konnten die anfangs nur als Pulver oder in Stücken in den Handel gebrachten Präparate bald im höchsten Grade der Reinheit und Farbkraft, wie sie nur der Krystall vereint, dem Färber geliefert werden. Die Fabrikation der Fuchsinkrystalle zwang dem Fabrikanten die Methode, Krystalle des Malachitgrüns herzustellen auf, hier wie dort konnte die Krystallausscheidung durch ein geeignetes Salz aus den gereinigten Farblösungen bewerkstelligt werden. Eine unmittelbare Uebertragung dieser Arbeitsweise auf das Brillantgrün ergab sich von selbst.

Auch in anderer Richtung wurden Versuche unternommen. Man suchte den Benzaldehyd durch dessen Substitutionsprodukte zu ersetzen und liess nitrirtes, chlorirtes, hydroxylirtes Bittermandelöl auf tertiäre Basen reagiren. Durch Dehydrirung

der erhaltenen Leukobasen bekam man zwar in den meisten Fällen ganz brauchbare Farbstoffe, dieselben waren aber zu theuer herstellbar. Später gelang es jedoch im Dichlorbenzaldehyd ein leicht darstellbares Ausgangsmaterial zu entdecken und durch Verarbeitung mit Methyl- resp. Aethylanilin Farbstoffe zu erzeugen, die als Indigoersatz Verwendung finden.

Anderseits liess sich durch Umwandlung der Farbstoffbasen des Malachit- und Brillantgrün in Sulfosäuren eine vortheilhafte Veränderung der färbenden Eigenschaften erwarten. Diese Sulfosäuren, die man entweder durch direkte Sulfurirung der Farbbasen oder aber durch Sulfurirung der betreffenden Leukobasen und nachheriger Oxydation darstellen lernte, haben sich nur kurze Zeit auf dem Markte gehalten und wurden sehr bald durch bessere Farbstoffe der Reihe ersetzt. Die bei Darstellung jener Grüne gemachten Erfahrungen — deren gewichtigste eine direkte Sulfurirung der Farbbasen ausschliesst und nur die Bindschedler-Busch'sche Methode der Leukobasensulfurirung zulässt — kamen nach Entdeckung des Methyl- und Aethyl-Benzylanilin resp. des Dimethyl- und Diäthyldibenzyl-Diamidotriphenylmethans der Darstellung der neuen Säuregrüne zu gute und ermöglichten deren rasche Einführung in den Betrieb.

Methyl-Diamidotriphenylkarbinole.

Dimethyldibenzyldiamidotriphenylkarbinoltrisulfosäure.

Dieser Farbstoff, dem wahrscheinlich nachstehende Konstitution zukommt:

$$C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot SO_3H \\ - C_6H_4 \cdot N\begin{matrix} < CH_3 \\ < CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \end{matrix} \\ - C_6H_4 \cdot N\begin{matrix} < CH_3 \\ < CH_2 \cdot C_6H_4 \end{matrix} \\ - \text{———}\wedge \\ \quad O \text{———} SO_2 \end{cases}$$

wird durch Oxydation der Dimethyldibenzyldiamidotriphenylmethantrisulfosäure mit Bleisuperoxyd bereitet.

Die letztere erhält man durch Sulfurirung einer Leukobase [1]), welche durch Kondensation von Benzaldehyd mit Methylbenzylanilin in Gegenwart von Schwefelsäure oder Oxalsäure entsteht.

Das Farbpräparat wird im Grossen erzeugt, aber in weit geringerer Menge als das analog constituirte Aethylderivat.

Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol.

(Malachitgrün, Victoriagrün, Solidgrün, Bittermandelölgrün, Benzoylgrün, Echtgrün, Benzalgrün, Vert diamant, Neugrün.)

Nach den Untersuchungen von E. und O. Fischer [2]) besitzt die Basis des Malachitgrüns folgende Konstitution:

---

[1]) Vergl. J. H. Stebbins, Journ. Americ. Chem. Soc. 1885. S. 40.

[2]) Ann. chem. Pharm. B. 206. S. 132.

$$C \begin{cases} -C_6H_5 \\ -C_6H_4 \cdot N{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ -C_6H_4 \cdot N{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ -OH \end{cases}$$

sie wird daher als Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol bezeichnet. Den Salzen der Basis kommt die allgemeine Formel:

$$C \begin{cases} -C_6H_5 \\ -C_6H_4 \cdot N{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ -C_6H_4 \cdot N \begin{matrix} / CH_3 \\ - CH_3 \\ \backslash R \end{matrix} \\ - \text{———}/ \end{cases}$$

zu. Im Handel finden sich namentlich drei Salze: das schön krystallisirende Oxalat, das Chlorzinkdoppelsalz und das Pikrat.

Ehe der Farbstoff aufkam, wurde in den Färbereien das Methylgrün verarbeitet. Das neue Grün hatte vor dem älteren eine Reihe bemerkenswerther Vorzüge. Zunächst war es zu einem erheblich billigeren Preise herstellbar, dann zeigte es gegenüber jenem grössere Echtheit und Beständigkeit gegen Temperatur, Seife und Säuren. Dazu kam eine fast dreimal stärkere Farbintensität. Kraft dieser Eigenschaften hat das Malachitgrün das Methylgrün fast vollständig verdrängt.

Zur fabrikatorischen Darstellung sind von technischer Seite drei Verfahren in Vorschlag gebracht worden: das Verfahren von O. Döbner[1]), das von O. Fischer[2]) und dasjenige von Caro und Kern[3]). Nach Döbner bekommt man das Grün durch Erwärmen von Benzotrichlorid, Dimethylanilin und Chlorzink:

$$C \begin{cases} -C_6H_5 \\ -Cl \\ -Cl \\ -Cl \end{cases} + 2\,C_6H_5 \cdot N(CH_3) = 2\,HCl + C \begin{cases} -C_6H_5 \\ -C_6H_4 \cdot N{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ -C_6H_4 \cdot N \begin{matrix} / CH_3 \\ - CH_3 \\ \backslash Cl \end{matrix} \\ - \text{———}/ \end{cases}$$

Otto Fischer stellt das Grün durch Oxydation des Tetramethyldiamidotriphenylmethans dar:

$$C \begin{cases} -C_6H_5 \\ -C_6H_4 \cdot N{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ -C_6H_4 \cdot N{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ -H \end{cases} + O = C \begin{cases} -C_6H_5 \\ -C_6H_4 \cdot N{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ -C_6H_4 \cdot N{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ -OH \end{cases}$$

---

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 1878. B. 11. S. 1236.

2) Ber. deutsch. chem. Ges. 1878. B. 11. S. 950.

3) Vergl. deutsch. Pat. der Badischen Anilin- und Sodafabrik Nr. 27,789 v. 18. Dez. 1883.

Letzteres bekommt man nach **Fischer** durch Kondensation von Benzaldehyd und Dimethylanilin mittels Chlorzink:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_5 \\ =O \\ -H \end{array}\right. + 2H\cdot C_6H_4\cdot N{<}{CH_3 \atop CH_3} = H_2O + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_5 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -H \end{array}\right.$$

Ed. Tust[1]) hat zur technischen Gewinnung der Leukobase des Malachitgrün das Benzalchlorid empfohlen, das er in Gegenwart von Chlorkupfer mit Methylanilin verbindet:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_5 \\ -Cl \\ -Cl \\ -H \end{array}\right. + 2H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = 2HCl + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_5 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -H \end{array}\right.$$

Die **Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning**[2]) schlagen das Dimethylamidobenzhydrol als Substitut für Benzaldehyd vor:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_5 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -OH \\ -H \end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = H_2O + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_5 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -H \end{array}\right.$$

Nach der Reaktion von **Caro** und **Kern** erhält man das Malachitgrün durch Einwirkung von Methylanilin auf ein Zwischenprodukt, das aus Dimethylamidobenzophenon und Chlorphosphor hervorgeht. Die beiden zu Grün führenden Reaktionen, welche der **Badischen Anilin- und Sodafabrik** patentirt worden sind, dürften in folgenden Gleichungen ihren richtigen Ausdruck finden:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_5 \\ =O \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{array}\right. + PCl_5 = POCl_3 + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_5 \\ -Cl \\ -C_6H_4\cdot N\begin{array}{l} -CH_3 \\ -CH_3 \\ -Cl \end{array} \\ -\!\!-\!\!-\!\!-\!\!/ \end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_5 \\ -Cl \\ -C_6H_4\cdot N\begin{array}{l} -CH_3 \\ -CH_3 \\ -Cl \end{array} \\ -\!\!-\!\!-\!\!-\!\!/ \end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N{<}{CH_3 \atop CH_3} = HCl + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_5 \\ -C_6H_4\cdot N{<}{CH_3 \atop CH_3} \\ -C_6H_4\cdot N\begin{array}{l} -CH_3 \\ -CH_3 \\ -Cl \end{array} \\ -\!\!-\!\!-\!\!-\!\!/ \end{array}\right.$$

Nur die zur Leukobase und zum Karbinol führenden Reaktionen **Otto Fischer's** werden industriell ausgebeutet.

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 1976 v. 16. Mai 1878.

[2]) Deutsch. Pat. Nr. 41,751 v. 10. April 1887.

Benzotrichloridverfahren.

Geschichtliches.

Nach dem Benzotrichloridverfahren wurde das Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol zuerst von Oscar Döbner[1]) im Jahre 1878 erhalten. Döbner hat sein Verfahren an die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation abgetreten. Nach dem deutschen Patente[2]) dieser Firma bekommt man das Grün wie folgt:

3 Th. Dimethylanilin, 2 Th. Benzotrichlorid und 1,5 Th. festes Chlorzink werden in einem emaillirten Gefässe unter Umrühren 3 St. lang auf 110° erhitzt. Dann wird die erhaltene Schmelze durch Destillation mit Wasserdampf von den flüchtigen Beimengungen getrennt, der Rückstand durch viel kochendes Wasser ausgezogen und das Filtrat mit Kochsalz ausgefällt.

In ähnlicher Weise ist das Malachitgrün etwa drei Jahre lang im Grossen bereitet worden, dann wurde die Fabrikation aufgegeben; an die Stelle des Döbner'schen Prozesses trat das Fischer'sche Verfahren.

Fabrikation.

Zur Darstellung des Malachitgrün lässt man nach den gewonnenen Erfahrungen am besten 1 Mol. Benzotrichlorid auf 2 Mol. des mit der Hälfte seines Gewichtes Chlorzink vermischten Dimethylanilins einwirken. Behufs Mässigung der Reaktion mischt man zweckmässig das Dimethylanilin mit einem indifferenten Verdünnungsmittel, wie Salz oder Sand. Unter allen Umständen ist es rathsam, das Benzotrichlorid allmählich in das Gemisch von Dimethylanilin und Chlorzink einfliessen zu lassen. Unter Entwicklung von Salzsäure geht dann die Bildung des grünen Farbstoffs vor sich und ist nach Verlauf einiger Stunden vollendet. Die an der Reaktion nicht betheiligten flüchtigen Stoffe werden sodann durch Wasserdampf abgetrieben, die Farbstofflösung filtrirt und das Grün aus dem Filtrat mit Kochsalz gefällt.

Das rohe Grün wird zur Reinigung in heissem Wasser aufgelöst, filtrirt und die klare Lösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Die sich abscheidende Grünbase sammelt und verarbeitet man auf Chlorzinkdoppelsalz oder aufs Pikrat. Zur Darstellung des Chlorzinkdoppelsalzes löst man die Base in der nöthigen Menge Salzsäure und heissem Wasser auf, versetzt mit Chlorzink und überlässt die Farblösung der Krystallisation. Hat man die richtigen Mengen Salz zur Ausscheidung verwendet, so bekommt man beim Erkalten das Chlorzinkdoppelsalz in messinggelben, prismatischen Krystallen.

Zur Darstellung des weingeistlöslichen Pikrates versetzt man die salzsaure Grünlösung mit der Lösung eines pikrinsauren Salzes.

Benzaldehydverfahren.[3])

Die Fabrikation des Malachitgrün nach dem Benzaldehydverfahren umfasst vier verschiedene Geschäfte: Die Herstellung reiner trockener Leukobase, die Oxydation dieser Base zu Grün und Gewinnung desselben in fester Form, die Reinigung des grünen Farbstoffs und Erzeugung der Grünbase und die Herstellung der Grünkrystalle. Diesen vier Operationen entsprechen vier Apparatensysteme, zu welchen noch eine Apparatur für Verarbeitung der Rückstände gehört.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1878. B. 11. S. 1236 u. 1880. B. 13. S. 2222.

[2]) Deutsch. Pat. Nr. 4322 v. 26. Febr. 1878.

[3]) Vergl. O. Mühlhäuser, Dingl. polyt. Journ. B. 263. S. 254.

I. Die Herstellung der Leukobase.

Geschichtliches.

Das Tetramethyldiamidotriphenylmethan wurde 1877 von Otto Fischer[1]) entdeckt, aus Benzaldehyd, Methylanilin und Chlorzink erhalten und in seinen Eigenschaften studirt.

Nachdem Fischer[2]) die Ueberführung der Basis in das Malachitgrün gelungen war, bemächtigte sich die Industrie der werthvollen Entdeckung mit solchem Erfolge, dass das Tetramethyldiamidotriphenylmethan schon ein Jahr später Gegenstand der Fabrikation behufs Ueberführung in Grün geworden war.

Aus den der Praxis entstammenden Nachrichten geht hervor, dass die Leukobase des Malachitgrün unter Anwendung der verschiedensten Mengenverhältnisse von Amin und Aldehyd gewonnen worden ist. Nach den Angaben der Firma Bindschedler und Busch[3]) bekommt man die Basis aus 100 Th. Dimethylanilin, 40 Th. Bittermandelöl und 100 Th. festem Chlorzink. Meister, Lucius und Brüning[4]) stellen sie durch Kondensation von 2 Th. Dimethylanilin mit 1 Th. Benzaldehyd durch 1 Th. festes Chlorzink dar. Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation[5]) verwendet statt des Chlorzinks das Kaliumbisulfat als Kondensationsmittel. Nach den Mittheilungen dieser Gesellschaft bekommt man die Leukobase wie nachsteht:

50 k Dimethylanilin, 22 k Benzaldehyd und 56 k Kaliumbisulfat werden einige Stunden auf 120—150° erhitzt, bis eine zähflüssige Schmelze entstanden ist. Diese wird in Wasser gelöst und aus der Lösung die Basis mit Natron ausgefällt.

Nach der von Bindschedler und Busch gegebenen Vorschrift wird die Leukobase auch heute noch fabricirt. Behufs Reinigung treibt man aus der zähflüssigen Schmelze überschüssig angewendetes Methylanilin mit Wasserdampf aus, trennt dann die Basis von der Chlorzinklauge und trocknet.

Fabrikation.[5])

Zu einer täglichen Produktion von 125 k Leukobase benöthigt man ein System von Apparaten, bestehend aus drei gusseisernen Doppelkesseln[6]) A_1, A_2 und A_3, versehen mit Rührwerk, Anschluss des Aussenkessels[7]) an die Wasser- und Dampfleitung W und Z, Verbindung des mit Mannloch und Manometer versehenen Deckels mit der Luftleitung; dem mit Helm versehenen, mit direktem und indirektem Dampfe heizbaren Abtreibkessel[8]) B nebst Kühlschlange[9]) C, endlich einer dem Destillator B untergestellten Trockenpfanne[10]) D.

In den mit Rührwerk ausgestatteten Doppelkessel A_1 kommen 100 k Dimethylanilin und 40 k Bittermandelöl. Dann gibt man zu der durch Umrühren in Bewegung gehaltenen Masse innerhalb zwei Stunden 40 k wasserfreies, pulveriges Chlor-

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1877. B. 10. S. 1624.
[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1877. B. 11. S. 950.
[3]) Deutsch. Pat. Nr. 10,410 v. 10. Juni 1879.
[4]) Deutsch. Pat. Nr. 11,412 v. 11. Nov. 1879.
[5]) Vergl. Tafel VI.
[6]) Vergl. Tafel I, Fig. 3.
[7]) Vergl. Tafel I, Fig. 1.
[8]) Vergl. Tafel II, Fig. 9.
[9]) Vergl. Tafel II, Fig. 9,
[10]) Vergl. Tafel II, Fig. 11.

zink, das man mit einer Schaufel durch das Mannloch einstreut. Man verschliesst den Kessel und erwärmt den ersten Tag auf 60°, den zweiten auf 80°, den dritten Tag auf 100°, indem man das Wasser des Aussenkessels zum Sieden bringt. Nach dreitägigem Gange ist die Kondensation beendet und die Leukobase kann nun von dem nicht in Reaktion getretenen und im Ueberschusse zugesetzten Dimethylanilin getrennt werden. Man setzt ein Abdrückrohr in den Kessel ein und befördert den noch warmen Inhalt in den Destillirapparat B. Das hierbei verwendete Abdrückrohr verbindet man nach dem Gebrauche mit der Dampfleitung und reinigt es von anhängender Leukobase mittels durchströmenden Dampfes, so dass eine etwa vorhandene Verstopfung den ferneren Gebrauch nicht hindert.

Die im Destillator befindliche Masse wird der Wirkung von direktem Dampfe ausgesetzt, welcher das Oel mitreisst. Dampf und Oel werden im Kühler C condensirt und in einer Vorlage c aufgefangen. Man destillirt so lange, bis reines Wasser übergeht. Durch Oeffnen des sich am gewölbten Boden befindlichen Ablasshahns wird der Inhalt vollständig in die untergestellte Kupferpfanne D entleert und dort erkalten gelassen. Die flüssige Chlorzinklösung trennt man von der oben schwimmenden festen Base durch Abhebern und wäscht zum Schlusse mit kaltem Wasser nach. Die feste, in der Kupferpfanne D verbliebene Base wird durch Einleiten von Dampf in den Aussenkessel zunächst geschmolzen und dann unter Umrühren getrocknet, was ungefähr 12 St. Zeit in Anspruch nimmt. Die trockene, flüssige Base bringt man auf Zinkbleche, so zwar, dass jedes Blech ein Nettogewicht von 33 k erhält; ein etwa verbleibender Rest wird der folgenden Operation eingewogen.

Folgende Zahlen sind Betriebsnotizen:

Methylanilin k	Bittermandelöl k	Chlorzink k	Ausbeute k	Retour-Oel k
100	40	40	123	7,5
100	40	40	125	7,0
100	40	40	126	7,0

II. Die Herstellung des Farbstoffs.

Die Oxydation des Tetramethyldiamidotriphenylmethans wird in salzsaurer resp. salz-essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd vorgenommen. Aus der gebildeten Farbstofflösung entfernt man das Chlorblei durch Natriumsulfat und versetzt die vom ausgeschiedenen Bleisulfat getrennte Flüssigkeit mit Kochsalz und Chlorzinklösung. Es scheidet sich dann das Chlorzinkdoppelsalz ab. Dasselbe wird in Wasser gelöst und aus dem Filtrate die Grünbase mit Ammoniak bezw. Natron ausgefällt. Behufs weiterer Reinigung und Darstellung von Krystallgrün löst man die Base in Oxalsäure haltigem Wasser auf, versetzt die warme Lösung mit oxalsaurem Ammoniak und überlässt das Salzgemenge der Krystallisation. Oxalsaures Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit prächtig geformt aus.

Geschichtliches.

Zur Ueberführung des Tetramethyldiamidotriphenylmethan ins Karbinol hat Otto Fischer[1]) ausser dem Braunstein und Bleisuperoxyd auch das übermangansaure

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1878. B. 11. S. 951.

Kali und das Kaliumbichromat verwendet. Modificationen dieser Oxydationsweise wurden der Aktiengesellschaft Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[1]) und der Firma J. F. Espenschied[2]) patentirt. Nach dem Patente dieser Gesellschaft oxydirt man zweckmässig mit Chloranil, nach dem Vorschlage letztbezeichneter Firma mit Trichlormethylsulfochlorid.

Jetzt wird von der Mehrheit der Fabriken mit regenerirtem Braunstein oder mit Bleisuperoxyd, je nachdem man ersteren hat oder letzteres darstellen muss, oxydirt. Die Gewinnung des Grüns und dessen Ueberführung in Krystallgrün geschieht nach Methoden, wie solche aus den industriellen Laboratorien hervorgegangen sind. Eine Anlehnung an die Arbeiten von Fischer oder Döbner hat hierbei nicht stattgefunden. Das Oxalgrün scheint von der Firma Bindschedler und Busch zuerst auf den Markt gebracht worden zu sein. Dieser Firma verdankt man somit die Art und Weise seiner Bereitung.

Fabrikation.[3])

Zur Oxydation der Leukobase und zur Gewinnung des Grün in fester Form dient ein Büttensystem, bestehend aus der hochgestellten Bütte E zur Lösung der Leukobase, den drei mit Schnellrührwerk versehenen Oxydationsbütten[4]) F_1, F_2, F_3, den diesen drei Oxydirbütten entsprechenden und unter denselben angeordneten Fällbütten H_1, H_2 und H_3 mit über- und untergelegten Kastenfiltern[5]) G_1, G_2 und G_3 zur Vor- und J_1, J_2 und J_3 zur Nachfiltrirung.

Das Reinigungssystem besteht aus einem liegenden, mit Rührwerk versehenen Kochkessel[6]) K von 3500 l Inhalt. Dieser Kessel trägt einen hohen Dom mit Mannloch. Eine zweite gleich grosse Arbeitsöffnung befindet sich dicht am Boden und ermöglicht ein vollständiges Entleeren des etwas geneigt liegenden Cylinders. Der Kochkessel ist mit der Dampf- und Wasserleitung in Verbindung, ausserdem mit einem Druckfilter[7]) L, einem gusseisernen Kasten, dessen Deckel aufgeschraubt werden kann. Der Kasten ist durch ein starkes Baumwolltuch in zwei Fächer getheilt, so zwar, dass die von unten unter Druck einströmende Flüssigkeit nur gelöste Substanzen ins zweite Fach eintreten lässt, die festen aber zurückhält. Die filtrirte Flüssigkeit nimmt ihren Ausweg durch eine am Kasten befindliche Oeffnung und läuft durch ein Rohr in eine der Fällbütten M.

Das Krystallisirsystem besteht aus dem Basenlösebottich P von ca. 2000 l Inhalt und sechs mit mehrtheiligen runden Schwimmdeckeln versehenen Krystallisationsbottichen Q von gleicher Fassung.

1. Oxydation und Gewinnung des Rohgrün.

a) Herstellung der salzsauren Leukobasenlösung. Um die Base vom Zinkbleche zu entfernen, bringt man ein Blech von 33 k Inhalt in die kleine 300 l haltende Holzbütte E. Man legt darin das Blech umgekehrt auf eine in der Bütte befindliche, mit vielen Oeffnungen versehene Dampfschlange, lässt Dampf einströmen und

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 11,412 v. 11. Nov. 1879.
[2]) Deutsch. Pat. Nr. 14,621 v. 28. Dez. 1880.
[3]) Vergl. Tafel VI.
[4]) Vergl. Tafel I, Fig. 4.
[5]) Vergl. Tafel I, Fig. 5.
[6]) Vergl. Tafel II, Fig. 7.
[7]) Vergl. Tafel I, Fig. 6.

schmilzt die anhängende Base vom Bleche ab. Ist dies gescdehen, so entfernt man das Blech, lässt ungefähr 200 l Wasser in die Bütte einlaufen und erhitzt zum Kochen, so dass die Base schmilzt. Zur kochenden Mischung gibt man 25 k Salzsäure von 21° B zu, eine Menge, welche gerade zur vollständigen Lösung ausreicht. Sollte nach anscheinend völliger Lösung eine in Wasser gegossene Probe noch einen milchig weissen Niederschlag von einfach saurem Salze erzeugen, so gibt man noch etwas Salzsäure in den Bottich, bis das Muster das Ende der Lösung anzeigt, d. h. eine in Wasser gegossene Probe klar bleibt und alle Leukobase ins zweisäurige Salz verwandelt ist. Die klare Lösung leitet man durch die Röhre e in eine unterstellte, etwa 1000 l Wasser enthaltende und mit 31 l Essigsäure von 40 % Gehalt versetzte Bütte F unter Umrühren ein. So richtet man alle drei Bütten F_1, F_2 und F_3 vor.

b) Herstellung des Bleisuperoxyds. Zur Darstellung desselben werden 67 k Bleiglätte in 125 k Essigsäure von 40 % Gehalt und 300 l Wasser in einem Holzbottich unter Umrühren und Einleiten von Dampf vollkommen gelöst und die erhaltene Bleizuckerlösung mit einem feingesiebten Chlorkalkbrei, den man sich aus 81 k Chlorkalk und 160 l Wasser bereitet hat, so lange versetzt, bis alles Bleiacetat in Bleisuperoxyd umgewandelt ist. Man erkennt das Ende der Operation wie folgt: Ein mit einem Glasstabe auf einen Streifen Filtrirpapier gebrachter Tropfen der Flüssigkeit gibt einen braunen Peroxydfleck, der durch einen farblosen feuchten Rand begrenzt ist. Wird letzterer mit etwas filtrirter Chlorkalklösung betupft an der Berührungszone gelb, so muss dem Ansatze noch so lange Chlorkalk zugesetzt werden, bis eine Gelbfärbung auf Papier nicht mehr eintritt, d. h. alles Bleisalz in Peroxyd umgewandelt ist. Man lässt dann das Bleiperoxyd sich absetzen, decantirt die schwach essigsaure Lösung durch ein Filter. Nach noch zweimaligem Aufkochen mit Wasser und Absitzenlassen bringt man den schwarzbraunen Schlamm aufs Filter, lässt abtropfen, schöpft die feuchte, gut ausgewaschene Paste in ein gewogenes Fässchen und stellt das Ganze mit Wasser auf 168 k Nettogewicht. Der Fassinhalt wird selbst wieder in drei kleinere Bütten gleichmässig vertheilt, so dass in jede Bütte genau 56 k Paste kommen, was 33 k Leukobase entspricht.

c) Oxydation. Zur Erzeugung des Grün bringt man in jede der drei Bütten F_1,F_2 und F_3 den dafür bestimmten Peroxydbrei innerhalb 5—10 Minuten unter Inganghaltung des Rührwerks, welches die Ingredienzien momentan mischt. Die farblose Lösung ist dann tiefgrün geworden.

d) Abscheidung des Bleis. Um das Blei auszufällen, hat man inzwischen in dem kleinen, oberhalb der Oxydirbütten stehenden Basenlösebottich E 72 k Natriumsulfat in 200 l Wasser gelöst und auf ein Volum von 300 l gebracht. Sofort nach der Oxydation lässt man in jede der drei Oxydirbütten F_1, F_2 und F_3 durch die Leitung e 100 l Sulfatlösung unter Umrühren einlaufen. Das Abmessen geschieht mit einem in drei gleiche Theile getheilten Massstabe im Innern der nahezu cylindrischen und genau 300 l enthaltenden Bütte. Das Natriumsulfat fällt alles Blei als Bleisulfat aus, das sich niederschlägt. Wollte man nun gleich filtriren, so würde wegen des suspendirten fein vertheilten Bleisulfats die Filtration nur langsam vor sich gehen; man lässt daher die Bütteninhalte etwa 12 Stunden absitzen und filtrirt erst am folgenden Tag in die untergestellten Fällbütten H_1, H_2 und H_3 durch die mit Filz ausgeschlagenen Holzkästen G_1, G_2 und G_3 vom Bleisulfat ab.

e) Fällung des Grün. Zur Gewinnung des Farbstoffs aus der Lösung wird das Grün zunächst in ein in Wasser schwerlösliches Salz übergeführt, ein solches

ist das Chlorzinkdoppelsalz. Da letzteres selbst schon in verdünnter Chlorzinklösung schwer löslich ist, so versetzt man die Farblösung zuerst mit einem Ueberschuss von Chlorzink und salzt hierauf erst mit Kochsalz vollkommen aus.

In jede der drei Bütten H_1, H_2 und H_3 rührt man zunächst 20 k festes Chlorzink unter Einstreuen ein und salzt das Chlorzinkdoppelsalz vollständig durch Auflösen von etwa 175 k Kochsalz, das man ebenfalls in fester Form einrührt, aus. Die Fällung ist vollständig, sobald ein mit einem Glasstabe auf einen Streifen Filtrirpapier gebrachter Tropfen einen nur noch wenig gefärbten Auslauf zeigt. Alle drei Bütten werden in gleicher Weise behandelt, dann einer 12stündigen Ruhe überlassen. Schliesslich wird durch die vorgelegten Kastenfilter J_1, J_2 und J_3 abfiltrirt. Die Lösung läuft weg. Der Rückstand wird abtropfen gelassen und besteht aus einem feuchten Gemenge von Chlorzinkdoppelsalz, Harz und Salzrückstand.

2. Reinigung des Rohgrün.

Zur Trennung des Chlorzinkdoppelsalzes von seinen Begleitern wird die Masse in dem grossen, liegenden Kessel K mit Wasser ausgezogen. Man trägt zu dem Zwecke das bronzeglänzende Grün in ungefähr 2400 l heisses Wasser unter immerwährendem Gange des Rührwerks ein, kocht etwa 10 Minuten lang und lässt noch ungefähr 500 l kaltes Wasser zur Abscheidung von wenig Harz — das mit dem Grün bei der hohen Temperatur in Lösung geht — zulaufen. Der Kessel wird geschlossen und 10 Minuten der Ruhe überlassen. Das Harz setzt sich inzwischen zum grössten Theile ab und dann kann man auch filtriren, indem man die Farbbrühe durch das Druckfilter L mittels Luft presst. Das Filtrat läuft durch die Leitung k in eine grosse Holzbütte M, in welcher man es auf etwa 40° erkalten lässt und dann unter Umrühren mit 100 k Ammoniak ausfällt. Unter Berücksichtigung dieses Wärmegrades erreicht man die Fällung der Base in geschmolzenem Zustande ohne Einschluss von Zinkoxydhydrat und eine vollständige Lösung des Zinkoxydhydrates. Die erkaltete Brühe wird durch ein vorgelegtes Kastenfilter[1]) N in den eisernen Behälter[2]) O filtrirt und nach der Ammoniakdestillation befördert. Die aufs Filter gebrachte grauweisse Base kommt in Säcke und wird in der Centrifuge vom Wasser getrennt. Die Ausbeute an feuchter Basis ist aus der Tabelle ersichtlich.

Leukobase	Salzsäure v. 20° B	Essigsäure v. 40%	PbO	Essigsäure v. 40%	Chlorkalk	Na_2SO_4	NaCl	$ZnCl_2$	NH_3	feuchte Base
k	k	k	k	k	k	k	k	k	k	k
3 × 33	3 × 25	3 × 31	67	125	81	72	3 × 175	3 × 20	100	84
3 × 33	3 × 25	3 × 31	67	125	81	72	3 × 175	3 × 20	100	85
3 × 33	3 × 25	3 × 31	67	125	81	72	3 × 175	3 × 20	100	82,5

3. Krystallisation.

In dem ungefähr 2000 l fassenden Holzbottich P löst man 120 k Oxalsäure in 1200 l Wasser auf. Man unterstützt die Lösung durch Erhitzen zum Kochen und fügt dann 100 k Base hinzu, welche sich in der Oxalsäure in kurzer Zeit löst, bringt das Volumen der Farbbrühe auf 1800 l, rührt 30 k Ammoniak von 20% Gehalt in dünnem Strahle ein, lässt kurze Zeit absitzen und filtrirt den Bütteninhalt durch

[1]) Vergl. Tafel I, Fig. 5.
[2]) Vergl. Tafel II, Fig. 10.

einen wollenen Doppelbeutel in eine Bütte Q. Dann bedeckt man die Oberfläche der Flüssigkeit mit zurecht geschnittenen Brettern derart, dass fast vollkommene Bedeckung der Flüssigkeit durch die darauf schwimmenden, der kreisrunden Form der Bütten angepassten Bretter stattfindet.

Die Abscheidung der Krystalle erfolgt wegen der grossen dargebotenen Ansatzfläche zum grössten Theile nicht am Boden, sondern an den Wänden und am Deckel. Man unterbricht die Krystallisation, sobald die Temperatur im Innern der Bütte 18° C. erreicht hat. Wollte man noch weiter die des Grüns entbundene Flüssigkeit abkühlen lassen — was namentlich im Winter leicht eintreten kann — so würde sich oxalsaures Ammoniak mit ausscheiden und dadurch das Grün in unliebsamer Weise abgeschwächt werden. Zur Trennung der Krystalle von der Mutterlauge zieht man, nach vorheriger Herausnahme der Schwimmbretter, einen am Boden befindlichen Zapfen. Die Flüssigkeit hinterlässt in einem vorgelegten Filzfilter R mitgerissene Krystalle.

Ist die Mutterlauge abgelaufen, so werden zuerst die am Boden befindlichen Krystallabsätze herausgenommen. Auf den blanken Boden kratzt man hierauf das Wandgut herab. Wand- und Deckelgut werden für sich auf einem Filter vereint, ebenso das Bodengut. Nach dem Abtropfen auf den Filtern packt man die Krystalle in wollene Beutel und trennt von anhängender Mutterlauge durch Ausschwingen in der Schleuder. Die Grösse der Krystalle hängt ab vom Standorte der Krystallbottiche und von der Holzdicke der Bütten. Zweckmässig stellt man die Bütten an einem Orte auf, wo Erschütterungen, wie sie durch die Nähe der Dampfmaschinen und Pumpen, der Schleudertrommeln u. dergl. bedingt sind, wegfallen, vor Allem also auf den festen Boden oder auf einem freistehenden aus dem Betriebsraume sich erhebenden Gerüste.

Was die Dicke des Holzes der Krystallbottiche Q betrifft, so wählt man dieselbe zweckmässig nicht zu reich. Nimmt man zur Herstellung der Fässer zu dicke Dauben, so werden die Krystalle unschön gross und haben auch alle Fehler grosser Krystalle. Das starke Wachsen der Krystalle wird eben durch zu langsame Abkühlung, wie solche in zu starkwandigen Bütten stattfindet, bedingt. Die geschleuderten Krystalle werden schliesslich auf mit Baumwolltuch überspannten Rahmen — am besten durch ein weitmaschiges Sieb — gleichmässig vertheilt, um ein Zusammenbacken zu grösseren Knollen zu verhindern und endlich bei 50—60° in der Trockenstube getrocknet.

Bei der Krystallisation verarbeitet und gewinnt man Mengen, wie sie in nachstehender Tabelle verzeichnet stehen.

Feuchte Grünbase k	Oxalsäure k	Ammoniak k	Krystallgrün k
100	300	30	70,0
100	300	30	68,0
100	300	30	67,5

III. Die Aufarbeitung der Grünrückstände.

Die Aufarbeitung der Grünrückstände auf brauchbaren Farbstoff geschieht ihrer Herkunft gemäss, ebenso die Verarbeitung der im Betriebe abfallenden Nebenprodukte.

Als Nebenprodukte bekommt man bei der Kondensation das Abtreiböl und eine Chlorzink haltige Lauge; bei der Oxydation den Bleirückstand, ein Gemenge von

Bleisulfat und etwas Farbstoff; beim Umlösen des Rohgrüns den Zinkdoppelsalzrückstand, welcher aus Harz und etwas beigemengter Farbe besteht; beim Ausfällen der Base aus der Chlorzinkdoppelsalzlösung eine Ammoniak haltige Brühe, endlich bei der Krystallisation eine Mutterlauge, die sich in S sammelt und aus der einerseits die Oxalsäure, anderseits die noch darin enthaltene gute Base wiederzugewinnen ist.

Etwa 70 k sog. Abtreiböls, also das Ergebniss von 10 Posten, werden im Abtreibapparate B mit direktem Dampfe nochmals abdestillirt, in einem cylindrischen Kessel vom Wasser getrennt und mit wasserfreiem Kochsalz getrocknet. Das so erhaltbare Retour-Dimethylanilin wird zu einer neuen Kondensation verwendet bezw. auch auf Methylviolett u. s. w. verarbeitet.

Die von der Leukobase durch Abheben getrennte Chlorzinklösung wird filtrirt und dient, nachdem man sie durch Auflösen von festem Chlorzink auf einen Gehalt von 50 % $ZnCl_2$ gebracht hat, zum Aussalzen des Grün.

Die Bleirückstände von ungefähr 10 Posten werden gelegentlich in einer Holzbütte F mit 2000 l Wasser aufgekocht, absitzen gelassen und nach dem Erkalten durch G nach H filtrirt. Aus dem Filtrate scheidet man das in Lösung gehende Grün mit Kochsalz und Chlorzink aus. Man trennt durch Filtration von der salzigen Mutterlauge. Das auf dem Filter J verbleibende Doppelsalz wird mit einem folgenden Posten auf Krystallgrün verarbeitet. Das Bleisulfat wird nach nochmaligem Auswaschen mit viel heissem Wasser, dem man etwas Schwefelsäure zugesetzt hat, filtrirt und getrocknet. Es wird als solches verwendet oder aber auf Bleisuperoxyd [1]) verarbeitet.

Aus dem Chlorzinkdoppelsalzrückstand gewinnt man brauchbare Antheile wie folgt:

200 k Rückstand werden in 2000 l kochendes Wasser unter Umrühren eingetragen und mit 20 k Salzsäure versetzt. Nach ungefähr 30 Minuten langem Kochen lässt man absitzen und filtrirt in eine unterstehende Bütte. Aus dem Filtrate scheidet man die Base mit Natron aus. Den in der Kochbütte zurückbleibenden Rückstand, der aus Harz und Kochsalzrückständen besteht, gibt man verloren. Die mit Natron abgeschiedene Grünbase wird auf „flüssiges Grün“ oder auf sog. „Marineblau“ verarbeitet.

Aus der Ammoniak haltigen Flüssigkeit destillirt man das flüchtige Alkali ab.

Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge, die sich in S ansammelt, wird in eine Bütte gedrückt, auf 80° erwärmt und mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Die Grünbase scheidet sich dann als Harz ab, welches nur wenig Einschlüsse von oxalsaurem Salze hat. Man lässt erkalten und filtrirt. Das aus oxalsaurer Natronlösung bestehende Filtrat wird mit einer Lösung von Chlorkalcium versetzt und auf oxalsauren Kalk verarbeitet, den man filtrirt und nach nochmaligem Aufkochen in Wasser und nachfolgender Filtration mittels Filterpresse in den Betrieb für Oxalsäureregeneration abliefert. Die harzige Mutterlaugenbase wird mit heissem Wasser aufgekocht und nach der Trennung vom Waschwasser auf Grün oder auf Marineblau, einer Mischung mit Violett verarbeitet.

Die Mutterlaugenbasis oder die von der Verarbeitung des Zinkdoppelsalzrückstandes herrührende Base wird zunächst mit dem gleichen Gewichtstheile con-

---

[1]) Vergl. deutsch. Pat. v. C. Brockhoff u. C. Fahlberg, Nr. 31,669 v. 12. Juni 1884.

centrirter Salzsäure auf dem Wasserbade im emaillirten Kessel erwärmt. Die so zu erhaltende Schmelze schöpft man in auf 50° erwärmtes Wasser unter Umrühren ein. Es scheiden sich harzige Produkte ab, das Grün bleibt gelöst. Man lässt erkalten und filtrirt nach etwa eintägigem Stehen in eine Bütte ab, in welcher man die Base mit Ammoniak in der Hitze ausfällt.

Für „flüssiges Grün" werden 50 k dieser Base in 40 k Salzsäure und 50 l Wasser gelöst, erkalten gelassen und filtrirt. Das klare Filtrat wird, wenn nöthig, schwach angesäuert und nun mit destillirtem Wasser auf den Ton des Types eingestellt. Letzteren erhält man durch Auflösen von 20 g Krystallgrün in 80 g Wasser.

Zur Bereitung des sog. „Marineblau" werden 50 k Base in 40 k Salzsäure und 150 l Wasser gelöst und nach dem Erkalten filtrirt. Das Filtrat wird wieder erhitzt und mit 22,5 k Violett 3 B versetzt, welches man unter Umrühren in Mehlform einstreut und auflöst. Die blaue Lösung wird mit destillirtem Wasser auf 250 l Volum gebracht und nach dem Erkalten filtrirt. Unter den Namen „flüssiges Indigblau", „Marineblau", „Baumwollblau" u. s. w. gelangt diese Farbmischung auf den Markt.

Dimethylamidobenzophenonverfahren.

Dieses Grünbereitungsverfahren verdankt man Caro und Kern. Nach der Patentbeschreibung der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1]) bekommt man das Grün in folgender Weise:

Gleiche Theile Dimethylamidobenzophenon und Chlorphosphor werden auf 60—70° erwärmt, bis die dickflüssige, tief grünlichgelbe Lösung des Zwischenproduktes entstanden ist. Dann wird die doppelte Gewichtsmenge Dimethylanilin zugesetzt und die sich sofort grünfärbende Masse bis zur Bildung einer festen kupferglänzenden Schmelze auf dem Wasserbade erwärmt. Die Farbstoffbase wird von überschüssigem Dimethylanilin durch Ausblasen mit Wasserdampf getrennt, in ihr neutrales Chlorhydrat übergeführt und die Lösung des letzteren durch Kochsalz und Chlorzink gefällt u. s. w.

Tetramethyldiamidotriphenylkarbinolmonosulfosäure.

(Helvetiagrün, Säuregrün.)

Diese Sulfosäure, welche den wesentlichsten Bestandtheil des früher unter dem Namen „Helvetiagrün" in den Handel kommenden Säurefarbstoffs bildete, kann auf zwei Wegen erhalten werden. Nach der Schilderung der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation[2]) bekommt man das Grün durch Sulfurirung des Tetramethyldiamidotriphenylkarbinols, nach Bindschedler und Busch[3]) dagegen durch Oxydation einer Monosulfosäure des Tetramethyldiamidotriphenylmethans. Letztere kann nach den Entdeckern durch Schwefelsäurebehandlung der Grünleukobase, nach der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in isomerer Form durch Kondensation von Bittermandelölsulfosäure mit Dimethylanilin unter Mitwirkung von Alkalibisulfat bereitet werden.

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 27,789 v. 18. Dez. 1883.
[2]) Deutsch. Pat. Nr. 6714 v. 29. Okt. 1878.
[3]) Deutsch. Pat. Nr. 10,410 v. 10. Juni 1879.

Geschichtliches.

Das Säuregrün wurde 1878 kurz nach Entdeckung des Malachitgrüns aus diesem mit concentrirter bezw. auch rauchender Säure von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation bereitet. Da aber bei der Karbinolsulfurirung nur ein Bruchtheil des Grün in brauchbares Präparat umgewandelt wird, ein grosser Theil der Basis aber unter Bildung nichtfärbender Produkte verändert wird, so gab das Verfahren der Aktiengesellschaft unbefriedigende Resultate. Die Wichtigkeit des einmal in Verwendung gekommenen Säurefarbstoffs lud dazu ein, vortheilhaftere Wege zu seiner Herstellung zu suchen und in der That gelang es schon im folgenden Jahre der Firma Bindschedler und Busch, das säurebeständige Präparat in rationeller Weise durch Oxydation der leicht gewinnbaren Tetramethyldiamidotriphenylmethansulfosäure fabrikmässig zu erzeugen. Zur Dehydrirung der letzteren verwendeten Bindschedler und Busch das Bleisuperoxyd, Meister, Lucius und Brüning[1]) brachten gegenüber diesem Mittel das Chloranil in Vorschlag.

Fabrikation.

Nach der Schilderung von Bindschedler und Busch[2]) kann das Helvetiagrün wie folgt fabricirt werden:

100 Th. Tetramethyldiamidotriphenylmethan werden mit 500 Th. englischer Schwefelsäure oder besser mit der entsprechenden Menge rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis eine Probe der Mischung sich in alkalischem Wasser vollständig löst. Dann wird die Schmelze in Wasser gegossen, mit Natronlauge neutralisirt, schwach essigsauer gemacht und langsam mit 75 Th. Bleisuperoxyd, das sich in kaltem Wasser suspendirt befindet, versetzt. Der entstehende Niederschlag wird auf einem Filtrum gesammelt, mit verdünnter Natronlauge umgesetzt und kochend heiss filtrirt. Durch Eindampfen concentrirt, scheidet die Lösung beim Erkalten das Natronsalz des Säurefarbstoffs aus. Letzteres wird gesammelt und getrocknet oder aber in Teigform gelassen. Beide Formen Pulver und Paste waren noch bis vor Kurzem im Handel.

Nitromalachitgrüne.

Kondensirt man Ortho-, Meta- oder Para-Nitrobenzaldehyd[3]) mit Dimethylanilin, so erhält man nitrirte Leukobasen, welche bei der Oxydation in die entsprechenden Karbinole übergehen. Mononitrirtes Bittermandelölgrün geht auch aus der direkten Nitrirung[4]) von Malachitgrün und aus der Einwirkung von Nitrobenzoylchloriden[5]) auf Dimethylanilin unter Mithülfe des Chlorzinks hervor. Nur das gelbstichig grünfärbende Paranitrobittermandelölgrün hat man im Grossen darzustellen versucht. Der Farbstoff konnte sich aber auf dem Markte nicht halten.

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 11,412 v. 11. Nov. 1879.

[2]) Deutsch. Pat. Nr. 10,410 v. 10. Juni 1879.

[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1879. B. 12. S. 802; 1881. B. 14. S. 2524; 1882. B. 15. S. 682 u. 1884. B. 17. S. 1889.

[4]) Bindschedler u. Busch: deutsch. Pat. Nr. 16,105 v. 20. April 1881.

[5]) E. u. O. Fischer: Ber. deutsch. chem. Ges. 1879. B. 12. S. 800.

p-Nitro-Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol.

(Paranitrobittermandelölgrün.)

Geschichtliches.

Das Paranitrobittermandelölgrün wurde von E. und O. Fischer[1]) aus p-Nitrobenzaldehyd, Dimethylanilin und Chlorzink und Oxydation der so entstehenden Nitroleukobase in schwefelsaurer Lösung mit Braunsteinschlamm, dargestellt. Der Farbstoff wird auch erhalten, wenn man nach Bindschedler und Busch[2]) das in concentrirter Schwefelsäure gelöste Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol mit Salpetersäure behandelt. Die Farbsubstanz zeichnet sich vor anderen Grünen durch den brillanten gelben Ton aus.

Verfahren.

Nach der Redaktion[3]) des Bindschedler-Busch'schen Patentes kann in das Malachitgrün die Nitrogruppe wie folgt eingefügt werden:

a) 1 Th. trockenes, einfach salpetersaures Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol wird langsam in 5 Th. abgekühlter englischer Schwefelsäure gelöst.

b) 100 Th. Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol werden in 100 Th. Schwefelsäure gelöst und in die gut gekühlte Lösung 26 Th. trockener und fein gepulverter Natronsalpeter eingetragen oder 24 Th. Methylnitrat zu der Sulfatlösung eintropfen gelassen.

c) 10 Th. Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol, 50 Th. Schwefelsäure von ca. 63° B werden bis zur Lösung des ersteren auf 90° erwärmt und dann abgekühlt. Anderseits wird eine ebenfalls gut gekühlte Mischung von 3 Th. Salpetersäure von 65% und 10 Th. gewöhnlicher Schwefelsäure bereitet. Diese Salpeter-Schwefelsäure lässt man in dünnem Strahl und unter gutem Rühren in die oben beschriebene Lösung der Farbbase einlaufen. Durch Neutralisation der Schwefelsäure mit einem Alkali kann die Nitroverbindung ausgeschieden und gewonnen werden.

Chlormalachitgrüne.

Diese können entweder nach den Methoden von O. Döbner und O. Fischer synthetisch oder nach Dittler u. Cie.[4]) durch Einwirkung von Chlor auf Malachitgrün erzeugt werden. Alle drei Darstellungsweisen sind in Form von Patenten publicirt worden.

Nach den Mittheilungen der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation[5]) entsteht ein Chlorgrün aus gechlortem Benzotrichlorid und Methylanilin. Otto Fischer[6]) stellt ein solches durch Dehydrirung von Trichlor-Tetramethyldiamidotriphenylmethan dar:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_2\cdot Cl_3 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -H \end{array}\right. + O = C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_2\cdot Cl_3 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -OH \end{array}\right.$$

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1879. B. 12. S. 800 u. 1881. B. 14. S. 2526.
[2]) Deutsch. Pat. Nr. 16,105 v. 20. April 1881.
[3]) Deutsch. Pat. Nr. 16,105 v. 20. April 1881.
[4]) Deutsch. Pat. Nr. 27,275 v. 15. Sept. 1883.
[5]) Deutsch. Pat. Nr. 4988 v. 6. Juni 1878, Zusatz zu Nr. 4322.
[6]) Deutsch. Pat. Nr. 25,827 v. 23. Juni 1883.

Die gechlorte Leukobase erhält Fischer durch Kondensation von Trichlorbenzaldehyd mit Dimethylanilin:

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_2Cl_3\\=O\\-H\end{array}\right. + 2H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = H_2O + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_2\cdot Cl_3\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\-H\end{array}\right.$$

Weniger gechlorte Malachitgrüne sind aus dem Mono [1])- und Dichlorbenzaldehyd [2]) in analoger Weise erhaltbar. Wie es scheint, wird nur das aus dem Dichlorbenzaldehyd zu gewinnende Präparat im Grossen dargestellt.

Dichlor-Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol.

(Victoriagrün 3 B, Neuvictoriagrün 3 B.)

Dieses Grün ist von der Aktiengesellschaft für Chemische Industrie im Jahre 1883 auf den Markt gebracht worden. Es wird aus Dichlorbenzaldehyd mit Dimethylanilin und Oxydation der so erhaltbaren Leukobase im Grossen bereitet.

Das Handelsprodukt stellt ein metallisch grünglänzendes Pulver dar. Es ist in heissem Wasser mit grünblauer Farbe löslich und färbt Seide, Wolle und tannirte mit Brechweinstein behandelte Baumwolle grünblau.

Trichlor-Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol.

Diese Farbmaterie wurde 1883 von Otto Fischer [3]) entdeckt. Nach diesem Chemiker erzeugt man das stark blaustichige Grün wie nachsteht.

Man erhitzt 1 Th. Trichlorbenzaldehyd mit 2—3 Th. Dimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink auf Wasserbadtemperatur. Es resultirt dann eine gechlorte Leukobase, die in saurer Lösung mit Bleisuperoxyd behandelt in Grün übergeht.

Brommalachitgrüne.

Gebromte Malachitgrüne entstehen nach Dittler u. Cie. [4]) durch Behandlung von Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol mit Brom. Je nach Anwendung von mehr oder weniger Metalloid gehen schwach oder stark bromirte Derivate mit mehr oder weniger blauer Tönung hervor.

Zur Gewinnung eines Bromgrüns ist folgende Vorschrift benutzbar.

53 k oxalsaures Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol werden in 2000 l Wasser und 100 k Salzsäure gelöst, mit einer Lösung von 18 k Brom in Natronlauge versetzt und der Farbstoff mit Ammoniak ausgefällt.

Hydroxylirte Tetramethyldiamidotriphenylkarbinole.

Hydroxylsubstitutionsprodukte des Tetramethyldiamidotriphenylkarbinols können entweder aus hydroxylirten Benzaldehyden [5]) mit Dimethylanilin nach der Fischer'schen

---

[1]) A. Kaeswurm, Ber. deutsch. chem. Ges. 1886. B. 19. S. 742.

[2]) Tabellarische Uebersicht der künstl. organ. Farbstoffe v. Schultz u. Julius. 1883. S. 41.

[3]) Deutsch. Pat. Nr. 25,827 v. 23. Juni 1883.

[4]) Deutsch. Pat. Nr. 27,275 v. 15. Sept. 1883.

[5]) Vergl. deutsch. Pat. Nr. 14,944 v. 10. Juni 1879; Ber. deutsch. chem. Ges. 1881. B. 14. S. 2522; deutsch. Pat. Nr. 23,775 v. 27. Juli 1882; Ber. deutsch. chem. Ges. 1883. B. 16. S. 1307; Ber. deutsch. chem. Ges. B. 17. S. 1895.

Manier oder aber aus Tetramethyldiamidobenzophenon [1]) und Phenolen nach der Methode von Caro-Gräbe-Kern erzeugt werden.

Hydroxy-Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol.

Nach Ewer und Pick [2]) erhält man einen Körper, dem seiner Entstehung gemäss diese Bezeichnung gebührt wie folgt:

Man mischt 20 k Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid mit 6 k Phenol und 10 k Chlorzinkpulver und erwärmt 12 St. lang auf 100—110°.

Behufs Gewinnung des Farbstoffs laugt man die Schmelze mit kaltem Wasser aus, löst den Rückstand in heissem Wasser und fällt aus dem Filtrate das Violett mit Kochsalz aus. Zur Abtrennung von chemisch gebundenem Zink löst man den Farbstoff in Spiritus, versetzt mit der nöthigen Menge Soda, trennt vom ausfallenden Zinkkarbonat und gewinnt aus dem Filtrat den Farbstoff durch Abdampfen.

Hydroxy-Tetramethyldiamidotriphenylkarbinolsulfosäure.

So ist ein Säurefarbstoff zu nennen, den man nach dem Patente von Ewer und Pick [3]) wie nachsteht bereiten kann:

50 k Hydroxy-Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol werden in 100 k 10% rauchender Säure gelöst und so lange auf 100—150° erhitzt, bis eine mit Wasser verdünnte Probe durch kohlensaures Natron nicht mehr gefällt wird. Dann giesst man die Sulfosäurelösung in Wasser und gewinnt den Säurefarbstoff wie gewöhnlich.

Dioxy-Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol.

Dieser Farbstoff wurde 1883 von H. Caro [4]) entdeckt und aus Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid und Resorcin gewonnen.

Aethyl-Diamidotriphenylkarbinole.

Diäthyldibenzyldiamidotriphenylkarbinolsulfosäuren.

Vom Diäthyldibenzyldiamidotriphenylkarbinol sind drei Sulfosäuren, eine Mono-, Di- und Trisulfosäure bekannt und fabrikatorisch bereitet worden. Gegenwärtig wird indessen nur die Di- und Trisulfosäure fabricirt. Alle drei Farbstoffe sind von F. Köhler [5]) im Jahre 1879 entdeckt worden.

Diäthyldibenzyldiamidotriphenylkarbinoldisulfosäure.

(Guineagrün B.)

Das Guineagrün wird durch Oxydation der Diäthyldibenzyldiamidotriphenylmethandisulfosäure mit Bleisuperoxyd dargestellt.

$$C_{37}H_{36}(SO_3H)_2N_2 + PbO_2 = C_{37}H_{36}O(SO_3)_2Pb \cdot N_2 + H_2O.$$

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 31,321 v. 21. Aug. 1884.

[2]) l. c.

[3]) l. c.

[4]) Tabellarische Uebersicht der künstl. organ. Farbstoffe v. Schultz u. Julius. 1888. S. 54 u. 55.

[5]) Privatmittheilung.

Die Erzeugung der Leukobase des Säurefarbstoffs geschieht durch Sulfurirung des Diäthyldibenzyldiamidotriphenylkarbinols:

$$C_{37}H_{38}N_2 + 2\,SO_4H_2 = C_{37}H_{36}(SO_3H)_2 + 2\,H_2O.$$

Letzteres erhält man durch Kondensation von Benzaldehyd mit Aethylbenzylanilin unter Mitwirkung von Oxalsäure oder Schwefelsäure.

Das wasserlösliche Präparat kommt als dunkelgrünes Pulver auf den Markt.

Diäthyldibenzyldiamidotriphenylkarbinoltrisulfosäure.[1])

(Lichtgrün, Vert acid, Säuregrün.)

Das Lichtgrün wird durch Oxydation einer Diäthyldibenzyldiamidotriphenylkarbinoltrisulfosäure erhalten. Seine Bereitung aus Aethylbenzylanilin umfasst folgende Geschäfte: Die Herstellung der Leukobase, die Sulfurirung derselben, die Oxydation der Leukobasensulfosäure und Gewinnung des Grün in trockener oder flüssiger marktfähiger Form.

I. Die Darstellung der Leukobase.[2])

Um täglich 95 k Leukobase zu fabriciren, braucht man vier gusseiserne Doppelkessel[3]) A_1, A_2, A_3 und A_4. Die Aussenkessel[4]) stehen mit der Dampf- und Wasserleitung in Verbindung. Das Rührwerk der Kessel macht etwa 20 Umdrehungen in der Minute. Der Deckel der Kessel besitzt ein Mannloch, ein Manometer, eine Verbindung mit der comprimirten Luft und einen Stutzen zum Einsatze des Abdrückrohrs zur Beförderung des Kesselinhaltes nach dem Destillator B. Zum Abtreiben des bei der Kondensation nicht angegriffenen Oels dient ein mit einem Bleikühler[5]) C in Verbindung stehender und mit gewölbtem Boden versehener behelmter Destillator[6]) B. Der untermauerte Kessel hat dicht am Boden einen weiten Hahn b, der eine vollkommene Entleerung des Kessels gestattet. Im Innern der Blase befindet sich eine Dampfschlange zum indirekten und ein offenes Dampfrohr zum direkten Erhitzen.

Unterhalb dem Kessel und dem Blasenhahn zugewandt, liegt in einem eisernen Mantel eine Kupferschaale[7]) D, deren Erhitzung durch direkten Dampf geschieht und welche zur Trennung der Leukobase von Flüssigkeit und zum Trocknen der Base verwendet wird.

In den zum Kühlen und Erhitzen eingerichteten Doppelkessel A_1 bringt man 21 k Bittermandelöl und 80 k Benzyläthylanilin. Dann setzt man das Rührwerk in Gang und gibt 34 k scharf getrocknete und fein gesiebte wasserfreie Oxalsäure langsam und innerhalb einer Stunde zur Oelmischung. Nach dem Schliessen des Kessels bringt man das Wasser im Aussenkessel auf 60° und erhält diese Temperatur einen Tag lang. Die folgenden zwei Tage erwärmt man auf 80°, den vierten Tag unterhält man Kochhitze des Wassers. Durch Einhalten der gegebenen Temperaturgrade in den angeführten Zeitabschnitten und bei fortwährendem Umrühren der Mischung bewerkstelligt man eine sehr regelmässig verlaufende Reaktion und erhält

---

[1]) Vergl. O. Mühlhäuser, Dingl. polyt. Journ. B. 263. S. 520.
[2]) Vergl. Tafel VII.
[3]) Vergl. Tafel I, Fig. 3.
[4]) Vergl. Tafel I, Fig. 1.
[5]) Vergl. Tafel II, Fig. 9.
[6]) Vergl. Tafel II, Fig. 9.
[7]) Vergl. Tafel II, Fig. 11.

so durch viertägiges Digeriren die Leukobase in Form eines weichen grünlichen Teiges, dem noch Benzoesäure und Bittermandelöl beigemengt ist. Behufs Neutralisation der Säuren wird der Mannlochdeckel vom Kessel abgehoben und der warme Teig mit 100 k Natronlauge von 36° B verrührt. Dann schliesst man den Kessel wieder, setzt das Abdrückrohr ein und drückt den Kesselinhalt in den Abtreibapparat B hinüber, wo durch Destillation mit Wasserdampf das im Ueberschuss angewendete Bittermandelöl von der Leukobase getrennt wird. Zu dem Zwecke schliesst man den mit der Masse beschickten Destillator und erhitzt erst mit indirektem Dampfe zum Kochen. In die siedende Masse lässt man nun direkten Dampf einströmen, welcher das unangegriffene Bittermandelöl mitreisst. Man destillirt so lange, bis nur noch klares Wasser dem Kühler C entläuft, also eine vollkommene Trennung von Aldehyd und Base erreicht ist. Der am Boden des Kessels B befindliche weite Hahn b gestattet das Ablassen der Masse in die Doppelpfanne D. Nach dem Erkalten hebert man die schwach alkalische Salzlauge von der fest gewordenen Leukobase ab und wäscht die Leukobase mit Wasser nach.

Der erste Abzug und das Waschwasser werden auf Oxalsäure verarbeitet.

Die in der Kupferpfanne D verbleibende Base wird geschmolzen und ungefähr einen Tag lang unter Umrühren bis zur vollkommenen Trockene erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Masse aus der Pfanne herausgebrochen und durch Zerschlagen mit einem Holzhammer möglichst fein zertheilt. Folgende Zahlen geben Einblick in die Ausbeuten an Leukobase.

Aethylbenzylanilin k	Benzaldehyd k	Oxalsäure k	Natron k	Ausbeute k
80	21	34	100	95
80	21	34	105	92
80	21	34	98	93

II. Die Sulfurirung der Leukobase.

Bei einer Tagesproduktion von 85 k Lichtgrün benöthigt man zwei Sulfurirkessel [1]) E aus Gusseisen von ähnlicher Beschaffenheit wie die Kondensirkessel, zwei Kalkbütten [2]) F mit Schnellrührwerk, zwei Druckfässer [3]) G_1 und G_2, zwei Filterpressen [4]) H_1 und H_2 und einen Abdampfkasten [5]) J.

Behufs Sulfurirung bringt man in den Kessel E zunächst 200 k 20% rauchende Schwefelsäure. Dazu streut man unter Umrühren 50 k Leukobase ein, so zwar, dass vorerst die Temperatur von 45° nicht überschritten wird, was durch schnellen Durchlass von Wasser durch den Aussenkessel leicht zu bewerkstelligen ist. Die Basis löst sich in kurzer Zeit vollkommen in der Schwefelsäure unter Entwicklung von etwas CO_2 und SO_2 auf. Letztere ist in der Säure gelöst enthalten und wird durch erstere, welche ihr Dasein etwas beigemengter Oxalsäure verdankt, ausgetrieben. Nach dem Einrühren der Base erwärmt man die Masse auf 80—85°.

---

[1]) Vergl. Tafel I, Fig. 3.
[2]) Vergl. Tafel I, Fig. 4.
[3]) Vergl. Tafel II, Fig. 8.
[4]) Vergl. Tafel II, Fig. 12.
[5]) Vergl. Tafel V, Fig. 23.

Aus dem Kessel gezogene Proben, welche man etwa nach zweistündigem Gange entnimmt, in einem Probirglas mit destillirtem Wasser mischt und mit Ammoniak auf Löslichkeit prüft, zeigen Fortschreiten und Ende der Sulfurirung an.

Nach Beendigung der Operation wird die Masse im Kessel E erkalten gelassen und am folgenden Tage in einer Holzbütte F mit 1000 l Wasser gemischt, was durch Herüberdrücken mit Luft durch das Steigrohr e geschieht. Zur Abscheidung der Schwefelsäure vermischt man mit Kalkmilch — die man sich aus 150 k Kalk hergestellt hat — bis zur schwach alkalischen Reaktion. Dann kocht man die Masse mit direktem Dampfe. Zur Abscheidung des Gypses in krystallinischem Zustande setzt man etwa 500 l kaltes Wasser unter Umrühren zu und bringt dadurch die Temperatur auf 60—65°. Jetzt ist der Schleim leicht filtrirbar. Man lässt den Bütteninhalt in den Montejus G ab und filtrirt durch die Filterpresse H. Das Filtrat lässt man in einen grossen eisernen Kasten J laufen, der eine kupferne Dampfschlange i enthält. Die in der Filterpresse zurückbleibenden Kuchen werden nach jeder Entleerung durch einen Kanal in die Kalkbütte F fallen gelassen und nach Vereinigung sämmtlicher Rückstände mit 1000 l Wasser aufgekocht und wie eben besprochen weiter verarbeitet. Den dann verbleibenden Kalkrückstand gibt man verloren. Die vereinigten Filtrate dampft man auf ein Volumen von 1200 l ein und filtrirt durch ein Filter in die Oxydirbütte K, wo die Flüssigkeit auf 19—20° erkalten gelassen wird.

III. Oxydation der Leukobasensulfosäure und Fertigstellung des Säuregrüns.

Zur Darstellung des zur Oxydation nöthigen Bleisuperoxyds kommen in Verarbeitung k 22 Bleiglätte, k 40 40% Essigsäure und 27 k Chlorkalk. Den daraus erhaltbaren schwarzbraunen Peroxydteig bringt man in einem Fasse auf ein Nettogewicht von 56 k durch Wasserzusatz.

Zur Oxydation und Gewinnung des Grüns braucht man folgende Apparate. Eine Oxydirbütte[1]) K, ein Druckfass[2]) L, eine Filterpresse[3]) M, einen Abdampfkasten[4]) N, drei Rührpfannen[5]) O und eine Kugelmühle[6]) bezw. einen Kollergang[7]).

Man oxydirt unterhalb 20°. Will man oxydiren, so setzt man das Schnellrührwerk der Bütte K in Gang und säuert die Flüssigkeit mit 10 k Schwefelsäure von 67° B an. Zur stark bewegten Flüssigkeit gibt man, so schnell es eben das Einschöpfen erlaubt, den Bleisuperoxydschlamm zu. Die farblose Lösung geht dann in Grün über.

Nach 10 Minuten langem Umrühren scheidet man aus der Lösung allen Kalk und alles Blei durch Einstreuen von etwa 25 k Soda aus. Man hört mit dem Sodazusatze auf, sobald eine entnommene Probe nach dem Filtriren und Verdünnen mit Wasser mit Sodalösung keinen Niederschlag mehr hervorbringt. Nach dem Auskalken erhitzt man auf ungefähr 70°, lässt die Masse durch das Rohr k in das

---

[1]) Vergl. Tafel I, Fig. 4.
[2]) Vergl. Tafel II, Fig. 8.
[3]) Vergl. Tafel II, Fig. 12.
[4]) Vergl. Tafel V, Fig. 23.
[5]) Vergl. Tafel IV, Fig. 17.
[6]) Vergl. Tafel IV, Fig. 15.
[7]) Vergl. Tafel IV, Fig. 14.

Druckfass L ab und filtrirt durch eine mit doppelten Filtertüchern ausgeschlagene Presse M. Das Filtrat leitet man in einen mit Dampfschlange ausgestatteten Eisenkasten N. Man dampft darin die Grünbrühe auf ein Volum von ca. 600 l ein und lässt sie dann in die unten stehenden mit Schabrührwerk versehenen kupfernen Rührpfannen O ablaufen, wo man den Farbstoff zur Trockene abdampft. Zur vollständigeren Entfeuchtung bringt man die Pfannenrückstände auf Zinkbleche und stellt diese 2—3 Tage in die gut ventilirte Trockenkammer. Das trockene Grün wird gemahlen und kommt als hellgrünes Mehl zum Versand. Ausser in dieser Form kommt der Farbstoff auch in 10 oder 20%iger Lösung in den Handel und heisst dann „flüssiges Grün", „Vert liquide" u. s. w. Nachstehende Tabelle gibt Betriebsresultate:

Leukobase k	Rauchende Schwefelsäure v. 20% SO_3-Gehalt k	Kalk k	Schwefelsäure k	Glätte k	Essigsäure v. 40% k	Chlorkalk k	Soda k	Säuregrün k
50	200	150	10	22,3	40	27	25	85,5
50	200	160	10	22,3	40	27	20	87,0
50	200	150	10	22,3	40	27	23	88,5

Tetraäthyldiamidotriphenylkarbinol.

(Brillantgrün, Neuvictoriagrün, Solidgrün, Aethylgrün, Smaragdgrün, Vert brillant.)

Dieselben Reaktionen, welche vom Dimethylanilin zum Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol führen, lassen aus Diäthylanilin das Tetraäthyldiamidotriphenylkarbinol hervorgehen.

Nach dem Patente der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation[1]) entsteht der Farbstoff beim Zusammenbringen von Diäthylanilin mit Benzotrichlorid und Chlorzink. Aus Benzaldehyd und Diäthylanilin bekommt man unter Anwendung passender Kondensationsmittel, wie Oxalsäure, Kaliumbisulfat[2]) u. s. w. die Leukobase des Farbstoffs, welche mit Bleisuperoxyd diesen erzeugt. Meister, Lucius und Brüning[3]) führten das Tetraäthyldiamidotriphenylmethan mit Chloranil ins Karbinol über. Nach der Methode von Caro und Kern erhält man das Brillantgrün, wenn man Diäthylanilin auf ein Zwischenprodukt wirken lässt, das bei der Reaktion von Diäthylamidobenzophenon mit Chlorphosphor entsteht. Diese Gewinnungsweise hat sich die Badische Anilin- und Sodafabrik[4]) patentiren lassen. Wissenschaftlich untersucht wurde das Grün von O. Fischer[5]) und O. Döbner[6]).

Benzaldehydverfahren.

Der Umstand, dass Benzaldehyd und Aethylanilin sich durch Chlorzink nicht condensiren lassen, muss als die Ursache angesehen werden, dass das Brillantgrün verhältnissmässig spät dargestellt wurde, erst dann, nachdem man in der Oxalsäure

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 18,959 v. 21. Juli 1881, Zusatz zu Nr. 4322.
[2]) Deutsch. Pat. Nr. 23,775 v. 27. Juli 1882.
[3]) Deutsch. Pat. Nr. 11,412 v. 11. Nov. 1879.
[4]) Deutsch. Pat. Nr. 27,789 v. 18. Dez. 1883.
[5]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1881. B. 14. S. 2510.
[6]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1880. B. 13. S. 2229.

ein vortreffliches Mittel zur Paarung von Bittermandelöl und Diäthylanilin gefunden hatte. Sonst gleicht die Fabrikation des Brillantgrüns derjenigen des Malachitgrüns vollkommen. Die bei der Oxydation des Tetramethyldiamidotriphenylmethan zu befolgenden Regeln haben auch bei Oxydation des Tetraäthyldiamidotriphenylmethans ihre Gültigkeit und die bei Herstellung der Malachitgrünkrystalle angewendeten Kunstgriffe sind auch bei der Darstellung der Salze des Brillantgrüns zum Ziele führend. Die Untersuchung der verschiedenen Salze des Brillantgrün liess das goldglänzende Sulfat als das zur Fabrikation geeignetste Salz erscheinen. Die Eigenschaft desselben, bei höherer Temperatur sich in ammonsulfathaltigem Wasser schwerer zu lösen als bei niederer Temperatur, führte zu seiner Abscheidung in der Hitze durch das schwefelsaure Ammon.

Fabrikation.[1]

Zur Herstellung der Leukobase des Brillantgrüns benutzt man dieselben Gefässe, wie solche bei der Herstellung der Leukobase des Säuregrün beschrieben wurden. Zur Oxydation der Basis und zur Darstellung des Zinkdoppelsalzes, sowie zur Gewinnung der Reinbase verwendet man dieselben Apparate, wie zur Ausführung ähnlicher Geschäfte im Malachitgrünbetriebe. Die Krystallisation des Brilliantgrüns führt man in zwei emaillirten Kesseln von 600 l Inhalt aus. Das eine der beiden Gefässe dient zur Herstellung der Grünlösung, das andere zur Aufnahme des Filtrats und zur Abscheidung des Farbstoffs.

I. Herstellung der Leukobase.

Behufs Darstellung des Tetraäthyldiamido-Triphenylmethans werden 60 k Diäthylanilin mit 22 k Benzaldehyd im gusseisernen Doppelkessel gemischt und unter Umrühren mit 32 k trockener Oxalsäure innerhalb 1 Stunde vermengt. Man schliesst den Kessel und erhitzt, was Zeit und Temperatur betrifft, gerade so wie bei der Darstellung der Leukobase des Malachitgrün. Die Trennung von nicht angegriffenem Oel und die Trocknung der Basis geschieht wie bei der Leukobase des Lichtgrüns. Die Ausbeute beträgt:

Diäthylanilin k	Benzaldehyd k	Oxalsäure k	Ausbeute k
60	22	32	76
60	22	32	75
60	22	32	77

II. Herstellung der Grünbase.

Die Bereitung der Brillantgrünbase geschieht genau in der beim analogen Malachitgrün geschilderten Weise. Man löst die Leukobase in Salzsäure auf, fügt Essigsäure zu und oxydirt mit Bleisuperoxydschlamm. Nach Ausscheidung des Bleis als Bleisulfat filtrirt man und gewinnt das Grün aus dem Filtrate als Chlorzinkdoppelsalz, welches mit Wasser im grossen Kocher extrahirt wird. Aus dem Absud schlägt man die Basis mit Alkali nieder. Folgende Zusammenstellung ergänzt das eben erläuterte:

---

[1] Vergl. O. Mühlhäuser, Dingl. polyt. Journ. B. 263. S. 250.

Base	Salzsäure	Essigsäure v. 40%	PbO	Essigsäure v. 40%	Chlorkalk	Sulfat	NaCl	$ZnCl_2$	Ammoniak	Ausbeute
k	k	k	k	k	k	k	k	k	k	k
38	25	31	67	125	81	72	175	20		
38	25	31	—	—	—	—	175	20	100	93
38	25	31	—	—	—	—	175	20		
114	75	93	67	125	81	72	525	60	100	93

III. Krystallisation.

In den im Wasserbade sitzenden emaillirten Kessel bringt man 120 k Schwefelsäure und 280 l Wasser, dann rührt man zur warmen Mischung 100 k Farbbase ein. Nach vollständiger Lösung der Basis kühlt man den Kesselinhalt auf etwa 20° ab und lässt 130 k Ammoniak von 16% Gehalt in nicht zu starkem Strahle unter Umrühren einlaufen. Die Lösung wird nun auf 50—60° erwärmt, eine Temperatur, bei der sich eben eine geringe Abscheidung von Grün bemerkbar macht, was durch Auftropfen einer Probe auf Filtrirpapier mittels Glasstab leicht zu sehen ist. Ist eine geringe Grünausscheidung da, so lässt man etwas absitzen und filtrirt durch ein Filzfilter in den zweiten Kessel ab, in welchem das Filtrat rasch auf 85—90° erhitzt wird. Das Grün scheidet sich dann in goldglänzenden Krystallen aus. Man bringt dieselben auf ein Filter und befreit sie nach dem Abtropfen durch Ausschleudern in der Centrifuge von der Mutterlauge. Die Ausbeute an trockenem Grün beträgt im Mittel k 94.

IV. Verarbeitung der Grünrückstände.

Die Aufarbeitung der bei der Brillantgrünbereitung abfallenden Rückstände und Laugen geschieht im Wesentlichen so wie beim Malachitgrün. Die regenerirte Grünbase wird auf Krystallgrün verarbeitet.

Trichlor-Tetraäthyldiamidotriphenylkarbinol.

Dieser grüne Farbstoff wird nach Otto Fischer[1]) durch Oxydation einer Leukobase erhalten, welche man durch Kondensation von Diäthylanilin mit Trichlorbenzaldehyd erzeugt.

Dioxy-Tetraäthyldiamidotriphenylkarbinol.

Dasselbe wurde 1884 von Ewer und Pick[2]) dargestellt. Nach der Patentschrift dieser Fabrikanten ist das Violett wie folgt erhaltbar:

25 k salzsaures Tetramethyldiamidobenzophenon werden mit 5,9 k Resorcin und 10 k Chlorzink 12 St. lang auf 100—10° erhitzt. Dann süsst man die Schmelze mit Wasser aus, löst den rohen Farbstoff in kochendem Wasser und scheidet aus dem Filtrate das Violett mit Kochsalz aus.

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 25,827 v. 23. Juni 1883.
[2]) Deutsch. Pat. Nr. 31,321 v. 21. Aug. 1884.

Tetraäthyldiamidotriphenylkarbinolmonosulfosäure.

Die Tetraäthyldiamidotriphenylkarbinolsulfosäure erzeugt man nach Bindschedler und Busch[1]) durch Dehydrirung der entsprechenden Leukobase mit Bleisuperoxyd. Letztere bekommt man durch Sulfurirung der Brillantgrünleukobase.

Der Säurefarbstoff ist längere Zeit im Grossen dargestellt worden.

Benzyl-Diamidotriphenylkarbinole.

Von den Benzyldiamidotriphenylkarbinolen ist nur eines fabrikatorisch bereitet worden und auch dieses nur versuchsweise.

Tribenzyldiamidotriphenylkarbinol.

(Vert de Paris.)

Unter der Annahme, dass der wesentlichste Bestandtheil des „Vert de Paris“ gemäss den Gleichungen:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_5 \\ -H \\ -H \\ \quad H\cdot C_6H_4\cdot N{<}^{CH_2\cdot C_6H_5}_{\diagup} \\ -\text{———}\diagup \end{array}\right. + 2J_2 = 3HJ + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_5 \\ -J \\ -C_6H_4\cdot N\begin{array}{l}\diagup CH_2\cdot C_6H_5 \\ -H \\ \diagdown J\end{array} \\ -\text{——}\diagup \end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_5 \\ -J \\ -C_6H_4\cdot N\begin{array}{l}\diagup CH_2\cdot C_6H_5 \\ -H \\ \diagdown J\end{array} \\ -\text{——}\diagup \end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N{<}\begin{array}{l}CH_2\cdot C_6H_5 \\ CH_2\cdot C_6H_5\end{array} = HJ + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_5 \\ -C_6H_4\cdot N{<}\begin{array}{l}CH_2\cdot C_6H_5 \\ CH_2\cdot C_6H_5\end{array} \\ -C_6H_4\cdot N\begin{array}{l}\diagup CH_2\cdot C_6H_5 \\ -H \\ \diagdown J\end{array} \\ -\text{——}\diagup \end{array}\right.$$

entsteht, ist demselben die Bezeichnung Tribenzyldiamidotriphenylkarbinol beigelegt worden.

Es ist nicht auffallend, dass, nachdem das Methylanilin mit so grossem Erfolge farbtechnische Verwendung gefunden hatte, die Fabrikanten des Methylviolett ihre Versuche in der begonnenen Weise fortsetzten und auch andere leicht darstellbare substituirte Amine der Einwirkung dehydrirend wirkender Mittel preisgaben. In der Voraussetzung, aus einem dem Methylanilin ähnlich constituirten Amin einen dem Methylviolett analogen Farbstoff zu erhalten, stellten Bardy und Lauth Benzylanilin dar und unterwarfen dasselbe der Oxydation. Statt des erwarteten Blau bildete sich aber ein Grün, dessen Darstellung aus Dibenzylanilin mit Halogenen wie Chlor, Brom, Jod oder mit reducirbaren Säuren, wie Salpetersäure und Arsensäure sich A. Poirrier, Ch. Bardy und Ch. Lauth[2]) am 28. September 1869 in Frankreich patentiren liessen.

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 14,944 v. 3. April 1880.

[2]) Franz. Pat. v. 28. Sept. 1869; Ber. deutsch. chem. Ges. 1870. B. 3. S. 807.

Da das „Vert de Paris" in Wasser unlöslich ist und zu seiner Lösung eine beträchtliche Menge Alkohol nöthig ist, um seine Anwendung zu ermöglichen, so hat man sowohl aus diesem Grunde als auch wegen seines verhältnissmässig hohen Gestehungspreises die Fabrikation bald aufgegeben.

Zur Zeit als der Farbstoff fabricirt wurde, hat man gewiss auch seine Ueberführung in Sulfosäuren versucht. Die Resultate dieser Bestrebungen sind aber nicht bekannt geworden.

Später hat Felix de Lalande[1]) die Sulfosäuren des Grüns durch Oxydation von Dibenzylanilinsulfosäure mit Kaliumbichromat und Kaliumpermanganat darzustellen gesucht, ohne jedoch irgend welchen technischen Erfolg zu haben.

Phenyl-Diamidotriphenylkarbinole.

Von den N-phenylirten Derivaten des Diamidotriphenylkarbinols haben das Diphenyldiamidotriphenylkarbinol und dessen Monosulfosäure in der Technik Verwendung gefunden.

Diphenyldiamidotriphenylkarbinol.

(Viridin.)

Dieser Farbstoff wurde von Girard und de Laire[2]) entdeckt und durch Dehydrirung von Benzyldiphenylamin mit $CuCl_2$, C_2Cl_6 u. s. w. erhalten. In ähnlicher Weise wurde der Farbstoff 1877 von Raphael Meldola[3]) dargestellt. Er erhielt das „Viridin" genannte Produkt durch Erhitzen eines aus Handelsbenzylchlorid und Diphenylamin dargestellten, aus Diphenyl- und Triphenylmethanabkömmlingen bestehenden Reaktionsproduktes mit Arsensäure. Bald nachher wurde der Farbstoff in der Fabrik von Meister, Lucius und Brüning durch Erwärmen einer Mischung von Benzyldiphenylamin mit Chloranil auf 60—80° erhalten. Oscar Döbner bekam das Grün durch Erhitzen von Diamidotriphenylkarbinol mit Anilinchlorhydrat auf 180—200°, dann auch aus Benzotrichlorid, Diphenylamin und Chlorzink. Nach dem Bekanntwerden der Versuche Döbner's erklärte Meldola das aus Benzotrichlorid und Diphenylamin gewonnene Produkt identisch mit Viridin.

1) Dreifachchlorkohlenstoffverfahren.[4])

2 Th. Benzyldiphenylamin und 3 Th. C_2Cl_6 werden 3—4 St. auf 200° erhitzt. Dann wird der Farbstoff der Schmelze mit Weingeist entzogen und aus dem Filtrat mit einer Säure ausgefällt.

2) Arsensäureverfahren.[5])

Ueber die Herstellung des Viridin im Grossen theilt Meldola mit:

Diphenylamin wird mit einem beträchtlichen Ueberschuss von Handelsbenzylchlorid einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, so lange als Salzsäure weggeht.

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 9569 v. 25. Juli 1879.

[2]) Monit. scientif. 1870. S. 200 u. Dingl. polyt. Journ. B. 195. S. 377.

[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1881. B. 14. S. 1385 u. Journ. Chem. Soc. May 1882.

[4]) Dingl. polyt. Journ. B. 195. S. 377.

[5]) Journ. Chem. Soc. May 1882.

Dann wird das unangegriffene Benzylchlorid abdestillirt, wobei das Thermometer allmählich auf 200° steigt. Das so erhaltbare ölige Produkt wird in einem offenen Kessel etwa 12 St. lang mit einer Mischung von 75 % Arsensäure und Salzsäure unter Umrühren erhitzt. Sobald die Maximalausbeute an Farbmaterie gebildet ist, wird die Rohschmelze behufs Entfernung der Arsenverbindungen mit heissem Wasser gewaschen, das erkaltete Harz gepulvert und mehrere Male mit Toluol extrahirt, welches dem Farbstoff Unreinigkeiten entzieht und ihn als broncefarbenes Pulver in Form des salzsauren Salzes zurücklässt.

3) Chloranilverfahren.[1]

3 Th. Benzyldiphenylamin werden auf dem Wasserbade auf 60° erwärmt, unter Umrühren nach und nach mit 1 Th. Chloranil versetzt und die Mischung so lange bei 60—80° Wärme digerirt, bis eine erkaltete Probe sich brechen lässt. Dann löst man die violettschwarze Schmelze in 50 Th. Alkohol und scheidet aus dem Filtrate das Grün mit einer Mischung von 2,5 Th. Wasser und 1 Th. Salzsäure von 1,2 spez. Gewicht aus. Den gewonnenen dunklen Harzkuchen trocknet und pulvert man.

Diphenyldiamidotriphenylkarbinolmonosulfosäure.

(Alkaligrün.)

Die Sulfosäuren des Viridins entstehen nach Meldola[2]) durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Diphenyldiamidotriphenylkarbinol. Je nachdem man mit kalter oder warmer Säure arbeitet, bekommt man hoch oder niedrig sulfurirte Produkte. F. de Lalande[3]) hat die Gewinnung von Polysulfosäuren des Viridins durch Oxydation von Benzyldiphenylaminsulfosäuren mit Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat oder Kupfersalzen versucht.

Von Bedeutung für die Färberei ist nur die dem Alkaliblau entsprechende Monosulfosäure des Viridins, deren Natronsalz als „Alkaligrün" in den Handel kommt. Den Namen verdankt der Farbstoff dem merkwürdigen Verhalten gegenüber Wolle. Diese zieht aus der heissen, wässerigen Lösung namentlich nach Zusatz von Borax oder Wasserglas die Salze in fast farblosem Zustande an und hält sie so fest, dass sie durch Wasser nicht mehr abgewaschen werden können. Sobald man die präparirte Wolle in Säure einbringt, wird das Salz zersetzt und die Farbe tritt mit voller Kraft hervor.

Im Grossen bekommt man den Farbstoff durch Eintragen von Spritgrün in kalte oder mässig warme 66° Schwefelsäure und Erwärmen der Lösung, bis ein derselben entnommener Tropfen beim Vermischen mit Wasser einen in Soda löslichen Niederschlag gibt. Nach Ueberführung in die Monosulfosäure giesst man die Reaktionsmasse in Wasser, filtrirt von der abgeschiedenen Sulfosäure ab, wäscht etwas mit Wasser nach, löst die freie Säure in verdünnter Sodalösung auf, filtrirt wieder, verdampft zur Trockene und pulvert die der Trockenpfanne entnommenen Krusten, welche als Mehl lichtgrün erscheinen.

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 8251 v. 24. Juni 1879 v. Meister, Lucius u. Brüning.
[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1881. B. 14. S. 1385.
[3]) Deutsch. Pat. Nr. 9569 v. 25. Juli 1879.

Triamidotriphenylkarbinole.

Der älteste Farbstoff der Reihe, ein Roth, wurde 1858 von A. W. Hofmann entdeckt. Es blieb unbeachtet. 1861 fand Ch. Lauth das „Methylviolett". Auch diese Farbe kam nicht auf. Bardy nahm später die Versuche Lauth's wieder auf. Ihm gelang 1866 die billige Beschaffung von Methylanilin und dessen Umwandlung in Violett in ziemlich günstiger Weise. Bald nachher kam der Farbstoff auf den Markt, fand Beifall und allgemeine Anwendung. Dieser Erfolg mag Lauth zu neuen Arbeiten angespornt haben. Die Auffindung einer rationellen Gewinnungsweise von Methylviolett, die Ueberführung desselben in „Benzylviolett" sind die Resultate seiner Versuche, deren Uebertragung in den Grossbetrieb Bardy vollzog. Seitdem fabricirt man beide Violett. Kurz nachher nahmen die Fabrikanten dieser Farbmaterien Poirrier und Chappat ein Patent auf die Darstellung von „Methylgrün". Sie erhielten das Präparat nach Art des „Jodgrün" mit Jodmethyl aus Methylviolett. Auch jenes Grün wurde Jahre lang fabrikatorisch erzeugt. 1867 gelang Rudolf Brimeyr die rationelle Bereitung des von Girard und de Laire erfundenen „Diphenylaminblau" aus Diphenylamin durch Verschmelzen mit Oxalsäure. Dieses Blau und das von Girard und de Laire nach Brimeyr's Manier bereitete „Methyldiphenylaminblau", namentlich aber die Mono-, Di-, Tri- und Tetrasulfosäuren dieser nur alkohollöslichen Farbstoffe eroberten sich ebenfalls rasch den Markt und behielten ihn bis in unsere Tage. 1869 gelang Rosenstiehl der Erhalt eines Anilinroths — das, wie wir heute wissen, mit dem von Hofmann aus Anilin und CCl_4 im Jahre 1858 entdeckten identisch ist — aus Paratoluidin und Anilin. 1876 bauten Emil und Otto Fischer dieses Roth auf Triphenylmethan ab und reconstruirten aus diesem Kohlenwasserstoff wieder das Ausgangspräparat, das sie Triamidotriphenylkarbinol bezw. auch „Pararosanilin" nannten. Drei Jahre vor dieser epochemachenden Untersuchung hatte A. W. Hofmann seine Arbeiten über Methylviolett und Methylgrün veröffentlicht. Diesen zu Folge war das letztere das Jodmethylat des ersteren. Beide Substanzen hielt er aber für Rosanilinabkömmlinge, eine Ansicht, die allgemein getheilt wurde, mit der aber nach Veröffentlichung der Fischer'schen Versuche gebrochen worden ist. Sowohl das Methylviolett, wie das aus ihm hervorgehende Benzylviolett und Methylgrün waren der Pararosanilinreihe zuzuzählen. Als Pararosanilinderivate fasste man jetzt auch das Diphenylaminblau, das Methyldiphenylaminblau und deren Sulfoderivate auf. Nur von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet liess sich das Entstehen dieser violetten, grünen und blauen Farben aus reinen Anilinderivaten erklären. Das verankernde C-atom dachte man sich beim Methyl- und Benzylviolett, beim Methylgrün, als der Methylgruppe des Methylanilin entstammend, beim Blau lieferte es die dem Anilinderivat zugesetzte Oxalsäure. Der Beweis, dass dem so ist, wurde für die violetten und grünen Farbstoffe von Otto Fischer und seinen Mitarbeitern und von Wichelhaus erbracht. Diese Chemiker fanden das Handelsviolett als wesentlich aus Penta- und Hexamethyl-Pararosanilin zusammengesetzt. Otto Fischer erkannte das Methylgrün als reines Halogenmethylat des Hexamethyl-Pararosanilins, das Benzylviolett als hauptsächlich aus Pentamethylbenzyl- und Hexamethyl-Pararosanilin bestehend. Der Beweis für die Zugehörigkeit der Blau zur Pararosanilinreihe fehlt. Nachdem E. und O. Fischer

die Konstitution des Pararosanilins entschleiert hatten, trachtete der letztere Chemiker danach, sowohl dieses wie auch dessen Abkömmlinge in rationeller Weise darzustellen. Er bediente sich hiezu des Bittermandelölgründarstellungsschemas. Der erforderliche Aldehyd fiel im Indigbetriebe ab. Aus ihm, dem Paranitrobenzaldehyd bereitete Fischer die durch Dehydrirung leicht in Farbstoffe überführbaren Paraleukanilinbasen. Von den vielen nach Fischer's Manier darstellbaren Substanzen scheinen namentlich das Paraleukanilin und dessen zwei Drittel symmetrisches Tetramethylderivat fabricirt zu werden. Ersteres wird in Pararosanilin bezw. durch Phenylirung in das werthvolle Triphenylpararosanilin umgewandelt. Das Tetramethyl-Pararosanilin wird benzylirt, sulfurirt und oxydirt. Ein prächtiger Säurefarbstoff ist das Resultat dieser im Grossen ausgeführten Geschäfte. Die sehr schwierige Beschaffung des Paranitrobenzaldehyds bezw. der später an dessen Stelle getretenen p-Nitrobenzylidenhalogenüre setzen bis dahin der Fabrikation dieser Farbstoffe enge Schranken. Nachdem Otto Fischer der Aufbau von Pararosanilinen aus einem Derivate des einmal phenylirten Methans gelungen war, versuchte Adolf Kern die Synthese von solchen aus diphenylirten Methanabkömmlingen nach einem von Hemilian gegebenen Schema. Dieser letztere hatte Triphenylmethan aus Benzhydrol und Benzol erhalten. Jener stellte amidirte Triphenylmethane aus amidirten Benzhydrolen und amidirten Benzolen dar. Aus den Reaktionsprodukten gewann Kern durch Dehydrirung werthvolle Farbstoffe. Die wichtigsten Pararosaniline waren das Hexamethyl- und Hexaäthyl-Pararosanilin. Als Ausgangsmaterial nahm Kern die von W. Michler entdeckten tetramethylirten bezw. teträthylirten Diamidobenzophenone. Die Schaffung einer billigen Darstellungsweise dieser Ketone muss als das wichtigste Ergebniss dieser Versuche gelten, denn die aus den Ketonen erhaltbaren Farben wurden bald darauf von Caro und Kern aus den aus jenen gewinnbaren Halogenüren in rationellerer Weise erzeugt. Caro und Gräbe hatten seiner Zeit das Aurin aus Dioxybenzophenonchlorid und Phenol dargestellt. Caro und Kern nahmen jetzt an Stelle des Dioxybenzophenonchlorids das Tetramethyl- bezw. das Tetraäthyldiamidobenzophenonchlorid und anstatt Phenol aromatische Amine. Dabei erhielten sie eine Reihe werthvoller Färbemittel, die zum Theil wichtig geworden sind. Hier zu nennen sind namentlich das Hexamethyl-Pararosanilin, das Hexaäthyl-Pararosanilin und einige Sulfosäuren einfach phenylirter, naphtylirter, benzylirter Tetraalkyl-Rosaniline, vor Allem auch das Natronsalz der Sulfosäure des Tetramethylbenzyl-Pararosanilins. Ein diesem Säureviolett isomerer Farbstoff, das sog. „Echtgrün", wurde von Hassenkamp aus Metanitrobenzaldehyd nach Fischer's Manier gewonnen. Dieser Aldehyd lässt sich mit Dimethylanilin paaren. Durch Reduktion des Copulationsproduktes entsteht das Tetramethyl-Pseudoleukanilin, welches benzylirt, sulfurirt und oxydirt den Hassenkamp'schen Farbstoff liefert.

Triamidotriphenylkarbinol.

(Pararosanilin.)

Die ältestbekannte Entstehungsweise des Pararosanilins hat A. W. Hofmann[1]) beschrieben. Dieser Chemiker beobachtete die Bildung des Farbstoffs neben Triphenylguanidin beim Erhitzen von Anilin mit Tetrachlorkohlenstoff. Lange Zeit hielt man das bei dieser Reaktion auftretende Produkt für Fuchsin, heute weiss man, dass der Körper das nächst niedere Homologe des Fuchsins ist und im Sinne der Gleichung:

[1]) Compt. rend. B. 47. S. 492.

$$C \left\{ \begin{array}{l} -Cl \\ -Cl \\ -Cl \\ -Cl \end{array} \right. + 3H \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 = 3HCl + C \left\{ \begin{array}{l} -C_6H_4 \cdot NH_2 \\ -C_6H_4 \cdot NH_2 \\ -C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - \text{———}\wedge Cl \end{array} \right.$$

entsteht. Als chemisches Individuum wurde das Pararosanilin zuerst von Rosenstiehl[1]) (1869) angesprochen und durch Einwirkung von Arsensäure auf eine Anilin-Paratoluidin-Mischung bereitet. Seitdem nimmt man mit Recht an, dass das Pararosanilin sich neben dem Rosanilin stets dann bildet, wenn letzteres aus Rothöl und einem Dehydrirmittel bereitet wird. Alle Reaktionen, welche zur Fabrikation des Fuchsins gedient haben oder noch dienen, sind deshalb auch als technische Darstellungsmethoden des Pararosanilins zu betrachten. Keine derselben gestattet aber den Erhalt von Parafuchsin in solchen Mengen, dass man dasselbe nicht als blosse werthvolle Beimischung, sondern als Hauptprodukt der Reaktion auffassen dürfte.

Seit der Erforschung der Konstitution des Pararosanilins durch O. und E. Fischer[2]) ist vielfach versucht worden, dasselbe auf synthetischem Wege darzustellen, da in ihm, namentlich wegen des prachtvollen Blau, das es bei der Phenylirung gibt, das Rosanilin der Zukunft erblickt wurde. Sechs Methoden sind es, die in mehr oder weniger vortheilhafter Weise die Gewinnung gestatten, alle sechs sind in Form von Patenten der Industrie zur Ausbeutung empfohlen worden.

Nach Otto Fischer[3]) bekommt man das Pararosanilin durch Oxydation des Paraleukanilin:

$$C \left\{ \begin{array}{l} -C_6H_4 \cdot NH_2 \\ -C_6H_4 \cdot NH_2 \\ -C_6H_4 \cdot NH_2 \\ -H \end{array} \right. + O = C \left\{ \begin{array}{l} -C_6H_4 \cdot NH_2 \\ -C_6H_4 \cdot NH_2 \\ -C_6H_4 \cdot NH_2 \\ -OH \end{array} \right.$$

welches auf verschiedene Weise erhaltbar am zweckmässigsten aus p-Nitrodiamidotriphenylmethan durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure bereitet wird. Der genannte Nitrokörper — den man leicht aus Anilin und p-Nitrobenzylidenhalogenür bezw. p-Nitrobenzaldehyd gewinnt — kann nach Otto Fischer[4]) allerdings in wenig vortheilhafter Weise direkt in Roth umgewandelt werden:

$$C \left\{ \begin{array}{l} -C_6H_4 \cdot NO_2 \\ -C_6H_4 \cdot NH_2 \\ -C_6H_4 \cdot NH_2 \\ -H \end{array} \right. + H_4 = C \left\{ \begin{array}{l} -C_6H_4 \cdot NH_2 \\ -C_6H_4 \cdot NH_2 \\ -C_6H_4 \cdot NH_2 \\ -OH \end{array} \right. + H_2O$$

Durch partielle Reduktion von Para-Nitro-Diamidotriphenylkarbinol im Sinne der Gleichung:

---

[1]) Bull. soc. industr. Mulhouse. B. 36. S. 264 u. Dingl. polyt. Journ. B. 181. S. 389.
[2]) Ann. Chem. Pharm. B. 194. S. 293.
[3]) Deutsch. Pat. Nr. 16,710 v. 24. Febr. 1881 u. Am. Pat. Nr. 248,154.
[4]) Deutsch. Pat. Nr. 16,766 v. 31. Dez. 1880 u. Nr. 16,750 v. 8. Febr. 1881.

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NO_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -OH \end{cases} + 3H_2 = 2H_2O + C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -OH \end{cases}$$

ist das Pararosanilin von Bindschedler und Busch[1]) hervorgebracht worden.

Emil Erlenmeyer[2]) gewinnt das Pararosanilin durch Einwirkung eines Sauerstoff abgebenden Mittels auf ein Gemisch von Methylviolett und salzsaurem Anilin:

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot N<^{CH_3}_{CH_3} \\ -C_6H_4\cdot N<^{CH_3}_{CH_3} \\ -C_6H_4\cdot N\begin{matrix}CH_3\\ H\\ Cl\end{matrix} \\ -\text{———}/ \end{cases} + 15C_6H_5\cdot N\begin{cases}H\\H\\H\\Cl\end{cases} + 15O = 15H_2O + 6\,C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -\text{———}\wedge Cl \end{cases}$$
$$+ 10HCl$$

Durch einen analogen Reaktionsverlauf erhält Erlenmeyer[3]) das Pararosanilin aus Methylanilin und Anilin durch Dehydrirung:

$$C_6H_5\cdot N<^{CH_3}_{CH_3} + 5C_6H_5\cdot NH_2 + 6O = 2C_{19}H_{19}N_3O + 4H_2O.$$

In neuerer Zeit fand Heinrich Baum[4]) in einem Reaktionsprodukte, das er beim Erhitzen einer Mischung von p-Nitrobenzylanilin, Anilinchlorhydrat und Eisenchlorür auf 125—40° erhielt, ebenfalls Pararosanilin. Man muss annehmen, dass der Baum'sche Prozess in mehreren Phasen verläuft.

Unter dem Einfluss der Salzsäure des Anilinchlorhydrats und des leicht chlorirbaren Eisenchlorürs dürfte zunächst die Nitrogruppe des Nitrobenzylanilins unter Erzeugung von Eisenchlorid und Amidobenzylanilin reducirt werden:

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NO_2 \\ -H \\ -H \\ \;\; C_6H_5\cdot N{-}H \\ -\text{———}/ \end{cases} + 6HCl + 3Fe_2Cl_4 = 2H_2O + 3Fe_2Cl_6 + C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -H \\ -H \\ \;\; C_6H_5\cdot N{-}H \\ -\text{———}/ \end{cases}$$

Letzteres dürfte dann in Gegenwart des Cl abgebenden Eisenchlorids in Diamidobenzophenonchlorid übergeführt werden:

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -H \\ -H \\ \;\; H\cdot C_6H_4\cdot N{-}H \\ -\text{———}/ \end{cases} + 2Fe_2Cl_6 = 2HCl + 2Fe_2Cl_4 + C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -Cl \\ -C_6H_4\cdot N\begin{matrix}H\\ H\\ Cl\end{matrix} \\ -\text{———}/ \end{cases}$$

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 16,105 v. 20. April 1881.
[2]) Deutsch. Pat. Nr. 30,357 v. 21. Febr. 1884.
[3]) Deutsch. Pat. Nr. 30,357 v. 21. Febr. 1884.
[4]) Deutsch. Pat. Nr. 41,929 v. 27. März 1886.

das mit Anilin unter Entbindung von Salzsäure Parafuchsin geben wird:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -Cl \\ -C_6H_4\cdot N\begin{array}{l}\diagup H \\ -H \\ \diagdown Cl\end{array} \\ -\underline{\qquad}/ \end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot NH_2 = HCl + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -\underline{\qquad}\wedge Cl \end{array}\right.$$

1) Tetrachlorkohlenstoffverfahren.

Das Pararosanilin wurde im Jahre 1858 von A. W. Hofmann[1]) entdeckt und neben Triphenylguanidin als Produkt der Wechselwirkung zwischen Anilin und Tetrachlorkohlenstoff erhalten. Hofmann verfolgte damals den Verlauf der Reaktion nicht und weder er noch andere suchten sich über die Bildung des Farbstoffs Rechenschaft abzulegen. Der mit Recht lediglich als Verunreinigung des Triphenylguanidin geltende Farbstoff blieb unbeachtet. Erst nachdem Emanuel Verguin ein Verfahren aufgefunden hatte, welches den Erhalt eines Fuchsin benannten Präparates im Grossen gestattete und es im Interesse der Gegner des Fuchsinmonopols zu liegen schien, der Verguin'schen Entdeckung die Neuheit zu nehmen, erinnerte man sich wieder der Thatsache, dass auch Hofmann die Entstehung eines Roths beobachtet hatte. Gerber-Keller[2]), ein elsässischer Industrieller, welcher Hofmann's Versuche wiederholte, machte zuerst die Ansicht geltend, dass das Verguin'sche „Zinnchloridroth“ mit dem „Chlorkohlenstoffroth“ identisch sei. Dieselbe Behauptung stellte eine von der Société industrielle in Mülhausen zur Prüfung der Hofmann'schen Versuche eingesetzte Kommission auf und Ch. Dollfus-Galline[3]), der über das Resultat der Versuche Bericht erstattete, sprach sich sogar für die Ausbildungsfähigkeit der Chlorkohlenstoffreaktion und deren Uebertragung in den Fabrikbetrieb aus. Diese Darlegungen wurden schliesslich von Seiten der Monopolgegner, zu welchen die genannte Kommission gerechnet werden muss, durch die aus der Mitte der Partei erfolgte Anmeldung eines Patentes gestützt, welches Monnet und Dury[4]) in Frankreich am 15. Januar 1861 einreichten und auf Grund dessen das Anilinroth durch Einwirkung von Anilin auf Chlorkohlenstoff auch im Grossen bereitbar sein sollte. Aber gewiss weniger die Ueberzeugung, das Hofmann'sche Experiment zum technisch werthvollen Verfahren umgestaltet zu haben, als vielmehr die Absicht, der in jener Zeit zum Palladium aller Monopolgegner erhobenen Chlorkohlenstoffreaktion das äussere Ansehen eines industriellen Verfahrens zu verleihen, hat die Inhaber des Verfahrens bewogen, dasselbe in Frankreich patentiren zu lassen.

Nach diesem Patente gewinnt man das Roth, das aus einer Mischung von Parafuchsin und etwas Fuchsin bestanden haben dürfte, durch Erhitzen einer Mischung von 4 Th. Anilin und 1 Th. Tetrachlorkohlenstoff in einem mit Blei ausgefütterten Digestor, dessen Sicherheitsventil sich bei 6 Atm. öffnet. Der Druckkessel kann mittels Oelbad erwärmt werden. Hat man Sorge, dass die Temperatur desselben nur langsam zunimmt und sich nicht über 118° steigert, so wird sich das Ventil gar nicht oder nur wenig öffnen. Der Druck hört sogar nach einigen Minuten auf und kann deshalb das Ventilgewicht abgehoben werden, ohne dass Dämpfe entweichen.

---

[1]) Compt. rend. B. 47. S. 492.
[2]) Examen des matières colorantes p. E. Kopp. 1861. S. 59.
[3]) Examen des matières colorantes p. E. Kopp. 1861. S. 60.
[4]) Rep. chim. appl. 1861. S. 12 u. Dingl. polyt. Journ. B. 159. S. 392.

Zur Vollendung der Reaktion wird die Temperatur des Oelbades einige Stunden auf 170—80° gesteigert. Vor dem völligen Erkalten wird der syrupdicke Inhalt des Kessels herausgeholt und fraktionirt extrahirt. Der erstmaligen Behandlung mit 5—6 Th. Wasser, welches dem Rohprodukte hauptsächlich salzsaures Anilin entzieht, folgt die erschöpfende Extraktion mit heissem Wasser. Man erhält so eine Lösung, welche neben dem Farbstoffe noch eine weisse Basis, das Triphenylguanidin, gelöst enthält. Um den Farbstoff zu gewinnen, wird die carmoisinrothe Brühe stark concentrirt und mit neutralem weinsaurem Kali ausgefällt. Den Niederschlag sammelt man auf einem Filter, wäscht mit wenig Wasser nach, presst und trocknet bei gelinder Wärme. Statt den feuchten Farbstoff zu trocknen und ihn dann mit Benzol zu reinigen, kann man denselben auch mit concentrirtem Ammoniak, der alle anderen Stoffe abscheidet und nur das Roth in Lösung gehen lässt, behandeln. Wird das farblose alkalische Filtrat gekocht, so geht Ammoniak fort und der rothe Farbstoff kommt zum Vorschein.

2) Paraleukanilinverfahren.

Ein Weg, der zur Darstellung des Parafuchsins führen konnte, war durch die Synthese des Malachitgrüns vorgezeichnet. Dass Otto Fischer diesen Pfad als der Erste betrat, war dadurch bedingt, dass dieser Chemiker das Grün kurz vorher aus Tetramethyldiamidotriphenylmethan, dessen Synthese ihm aus Benzaldehyd und Dimethylanilin gelungen war, durch Dehydrirung darstellte. Unter dem Eindrucke dieser Farbstoffsynthese stehend und sich auf die eben aufgeklärte Konstitution des Pararosanilins stützend, suchte Fischer[1]) die technische Pararosanilinfrage ebenfalls zu lösen. Er condensirte p-Amidobenzaldehyd mit Anilin zu Paraleukanilin:

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot NH_2\\ =O\\ -H\end{array}\right. + 2H\cdot C_6H_4\cdot NH_2 = H_2O + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot NH_2\\ -C_6H_4\cdot NH_2\\ -C_6H_4\cdot NH_2\\ -H\end{array}\right.$$

und oxydirte dieses zu Pararosanilin:

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot NH_2\\ -C_6H_4\cdot NH_2\\ -C_6H_4\cdot NH_2\\ -H\end{array}\right. + O = C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot NH_2\\ -C_6H_4\cdot NH_2\\ -C_6H_4\cdot NH_2\\ -OH\end{array}\right.$$

I. Darstellung von Paraleukanilin.

a) Darstellung aus p-Amidobenzaldehyd. Nach dem Patente von O. Fischer[2]) kann man die Leukobase aus p-Amidobenzaldehyd wie nachsteht bereiten:

10 Th. p-Nitrobenzaldehyd werden in 50 Th. Alkohol gelöst und 50 Th. Salzsäure zugesetzt. Zu dieser Lösung werden nach und nach 12 Th. Zinkpulver ein-

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 16,710 v. 24. Febr. 1881 u. Am. Pat. Nr. 248,154.
[2]) Deutsch. Pat. Nr. 16,710 v. 24. Febr. 1881 u. Am. Pat. Nr. 248,154.

gestreut und die Mischung so lange schwach erwärmt, bis das Metall gelöst ist. Dann wird der Alkohol abdestillirt und die Masse auf dem Wasserbade eingedickt.

Behufs Kondensation mischt man die erhaltene Reaktionsmasse mit 17 Th. salzsaurem Anilin und 10 Th. festem Chlorzink und erhitzt auf 120—40°. Aus der so bereiteten Schmelze wird das Paraleukanilin isolirt.

b) Darstellung aus p-Nitrodiamidotriphenylmethan. Bald nachher erhielt Fischer[1]) das Paraleukanilin durch Reduktion des p-Nitrodiamidotriphenylmethans mit Zink oder Eisen in saurer Lösung. Die Gewinnung dieses wichtigen Vorstoffes wurde in der Folge vielfach auch von anderer Seite versucht.

α) Gewinnung aus p-Nitrobenzaldehyd. Fischer[2]) selbst bereitet diese Nitroleukobase durch Erhitzen eines aus 15 Th. p-Nitrobenzaldehyd, 30 Th. Anilinsulfat, 20—30 Th. Chlorzink und etwas Wasser oder Alkohol bereiteten Teiges auf Wasserbadtemperatur, Reinigen der Schmelze durch Lösen in verdünnter Säure und Fällen des Filtrats mit Alkali.

Diese Methode der Nitrodiamido- bezw. Triamidotriphenylmethangewinnung hatte, als sie aufkam, grosse Aussicht auf technischen Erfolg, weil damals der p-Nitrobenzaldehyd aus p-Nitrozimmtsäure, einem Nebenprodukte des o-Nitrozimmtsäurebetriebes dargestellt werden konnte und eine passende Verwerthung der Parasäure der sich aufmühenden Indigfabrikation grosse Unterstützung gewähren konnte. Aber mit dieser Fabrikation fiel auch jener Nebenbetrieb. Die durch die einmal versuchsweise ausgeübte Parafuchsinfabrikation unternommenen Versuche wurden aber fortgesetzt und da es nicht gelingen wollte, den bis dahin nur aus dem Abfallprodukte des Indigbetriebs erhaltbaren p-Nitrobenzaldehyd in solch vortheilhafter Weise für sich darzustellen, um als Unterlage der Pararosanilinfabrikation zu dienen, so suchte man nach anderen Methoden, um auf billigem Wege zum Paranitrodiamidotriphenylmethan zu gelangen.

β) Gewinnung aus Diamidotriphenylmethan. So suchten Bindschedler und Busch[3]) den Körper durch Nitrirung des Diamidotriphenylmethans zu erhalten:

$$C\begin{cases} -C_6H_5 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -H \end{cases} + HO\cdot NO_2 = H_2O + C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NO_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -H \end{cases}$$

Indem die Genannten auf diese Base nitrirend wirkende Stoffe oder Stoffgemische, wie Salpeterschwefelsäure, reagiren lassen, bekommen sie zwar das p-Nitrodiamidotriphenylmethan mit ziemlich guter Ausbeute, aber diese Arbeitsweise war doch technisch ungeeignet, wegen der schwierigen Abtrennung der sich leicht durch mehrere Operationen hindurchschleppenden Nebenprodukte, die ihr Dasein ebenfalls der Nitrirung verdanken.

γ) Gewinnung aus p-Nitrobenzylidenhalogenüren. Sehr aussichtsvoll gestaltete sich jedoch die Parafuchsinfabrikation als Eugen Fischer[4]), der Chemiker der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[5]), eine Arbeitsweise erfand,

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 16,766 v. 31. Dez. 1880.
[2]) Deutsch. Pat. Nr. 16,766 v. 31. Dez. 1880.
[3]) Deutsch. Pat. Nr. 17,082 v. 15. April 1881.
[4]) Am. Pat. Nr. 283,766.
[5]) Deutsch. Pat. Nr. 23,784 v. 5. Jan. 1883.

welche das p-Nitrobenzylidenhalogenür bezw. dessen durch Einwirkung von Alkohol oder Essigsäure entstehenden Reaktionsprodukte zum Ausgang nimmt. Durch Einwirkung eines solchen, z. B. des Paranitrobenzylidenglycols auf Anilin, bildet sich dann zunächst das Paranitrobenzylidenanilid:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NO_2 \\ -O\cdot C_2H_5 \\ -O\cdot C_2H_5 \\ -H \end{array}\right. + H_2N\cdot C_6H_5 = 2C_2H_5OH + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NO_2 \\ =N\cdot C_6H_5 \\ -H \end{array}\right.$$

welches sich weiter mit einem Molekul Anilinsalz, z. B. mit bromwasserstoffsaurem Anilin, zu Paranitrodiamidotriphenylmethan umsetzt:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NO_2 \\ =N\cdot C_6H_5 \\ -H \end{array}\right. + C_6H_5\cdot N\left\{\begin{array}{l} H \\ H \\ H \\ Br \end{array}\right. = HBr + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NO_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -H \end{array}\right.$$

Dieser in zwei Phasen verlaufenden Reaktion, z. B. zwischen Paranitrobenzylidenbromid, Alkohol und Anilin, Rechnung tragend, hat die genannte Aktiengesellschaft sowohl die Darstellung des p-Nitrodiamidotriphenylmethans aus p-Nitrobenzylidenhalogenür selbst, als auch aus dessen Anilid, dem p-Nitrobenzylidenanilid, in ihre Patenturkunde aufgenommen. Nach dieser gewinnt man das Ausgangsmaterial der Paraleukanilinfabrikation entweder aus Paranitrobenzylidenhalogenür wie folgt:

20 Th. p-Nitrobenzylidenchlorid bezw. die äquiv. Menge Bromid gelöst in 30—40 Th. Ligroin, Benzol, Alkohol u. s. w. werden auf 19 Th. Anilin einige Stunden bei Wasserbadtemperatur einwirken gelassen. Dann destillirt man die flüchtigen Produkte ab, zieht den Rückstand mit Wasser aus, filtrirt von harzigen Bestandtheilen ab und fällt aus dem Filtrat die Nitroleukobase durch ein Alkali.

Oder aber aus p-Nitrobenzylidenanilid:

23 Th. p-Nitrobenzylidenanilid und 13 Th. Anilinchlorhydrat werden in Alkohol gelöst und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf der Reaktion wird der vom Alkohol getrennte Rückstand, wie eben mitgetheilt, auf Nitroleukobase verarbeitet.

II. Die Umwandlung der Leukobase in Parafuchsin.

Während die Oxydation N-alkylirter Paraleukaniline verhältnissmässig leicht ausführbar ist, gestaltet sich die Ueberführung des Paraleukanilin in sein Karbinol zu einer heikeln Operation. Es ist diese Thatsache auf das Vorhandensein primärer Amidogruppen zurückzuführen. Werden letztere vor dem Einfluss des angreifenden Sauerstoffs geschützt, z. B. durch Einführung der Acetylgruppe, so geht auch hier die Dehydrirung glatt vor sich und der Angriff des Sauerstoffs beschränkt sich auf die Karbinolbildung, ohne die basischen Gruppen in Mitleidenschaft zu ziehen. Als Dehydrirmittel schlägt Otto Fischer[1]) den Braunstein, das Bleisuperoxyd, Queck-

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 16,710 v. 24. Febr. 1881, Nr. 16,766 v. 31. Dez. 1880, Ber. deutsch. chem. Ges. 1883. B. 16. S. 1302.

silbersalze, Arsensäure, Chloranil[1]), dann auch die Chromsäure vor. Eine andere Methode der Paraleukanilindehydrirung haben die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[2]) mitgetheilt. Danach erhitzt man 1 Th. salzsaures Paraleukanilin mit einem Ueberschuss von Eisen-, Mangan- oder Kupferoxydhydrat so lange auf 120—60°, bis eine metallisch glänzende grüne Schmelze entstanden ist. Durch Auskochen der Masse mit Wasser, Aussalzen des Filtrates durch Kochsalz gewinnt man das Rohparafuchsin.

Hat man die Acetylverbindung des Paraleukanilins oxydirt, so resultirt acetylirtes Parafuchsin. Dieses zersetzt man durch Kochen mit Salzsäure bezw. durch Kochen mit einem Alkali.

III. Die Reinigung des Roh-Parafuchsins.

Die Reinigung des nach irgend einer Methode gewonnenen Rohproduktes geschieht durch Umlösen in Wasser unter Zusatz von Kreide oder Soda. Aus dem mit etwas Salzsäure und Kochsalz versetzten Filtrate erhält man das Parafuchsin beim Erkalten der Farbbrühe in prächtigen Krystallen, die man von der Mutterlauge trennt und bei 60° trocknet.

Das Fabrikat stellt cantharidenglänzende Krystalle dar. Dieselben lösen sich in wässerigem Weingeist. Diese Lösung färbt Wolle und Seide direkt roth, Baumwolle dagegen erst nach vorausgehendem Beizen mit Tannin und Brechweinstein.

3) p-Nitrodiamidotriphenylmethanverfahren.

Die direkte Umwandlung des p-Nitrodiamidotriphenylmethans in Parafuchsin — ohne das Durchgangsglied Paraleukanilin — hat Otto Fischer[3]) versucht. Sie ist aber nur in einer Weise möglich, welche die Anwendung des Verfahrens in der Technik bis dahin nicht erlaubt hat. Fischer lässt auf die Nitroleukobase solche Metallsalze reagiren, welche wie Zinn- und Eisenchlorür die Nitrogruppe reduciren und zugleich durch Sauerstoffübertragung Wasserstoff in Form von Wasser entziehen. Die Farbstoffbereitung geschieht wie nachsteht:

Man schmilzt 1 Th. p-Nitrodiamidotriphenylmethan mit 2 Th. Eisenchlorür bei 160—80° zusammen und laugt nach Beendigung der Operation das Parafuchsin mit Salzsäure aus.

4) Methylviolettverfahren.

Die Idee, das Methylviolett behufs Erzeugung des primären Amins zu demethyliren, ist naheliegend. Eine Darstellung von Parafuchsin auf diesem Wege wurde technischerseits niemals angestrebt, obwohl Erfahrungen im Violettbetriebe auf die Möglichkeit eines solchen Abbaus hinwiesen. In neuerer Zeit hat jedoch Emil Erlenmeyer[4]) die Demethylirung des Methylvioletts mit der Verarbeitung der dabei abfallenden reaktionsfähig veränderten Methylgruppen zu combiniren versucht, indem er auf Methylviolett und Anilinchlorhydrat Arsensäure oder Nitrobenzol und Eisenchlorür reagiren liess. Das auf den Siedepunkt des Anilins erhitzte Methylviolett

---

[1]) Vergl. auch deutsch. Pat. Nr. 11,412 v. 11. Nov. 1879 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning.

[2]) Deutsch. Pat. Nr. 19,484 v. 3. Jan. 1882.

[3]) Deutsch. Pat. Nr. 16,750 v. 8. Febr. 1881 u. Nr. 16,766 v. 31. Dez. 1880.

[4]) Deutsch. Pat. Nr. 30,357 v. 21. Febr. 1884.

gibt unter dem Einfluss der Salzsäure des Anilinchlorhydrats seine Methylgruppen ab, welche durch das oxydirende Mittel in solche reaktionsfähige Fettreste umgewandelt werden, die mit 3 Mol. Anilin Parafuchsin zu bilden im Stande sind.

Zur Verarbeitung des Violett-Anilinchlorhydrat-Gemisches gibt Erlenmeyer zwei Arbeitsweisen an, von denen die eine dem Arsensäure-, die andere dem Nitrobenzolverfahren für Fuchsinerzeugung nachgebildet ist.

a. Arsensäureprocess.

123 Th. Methylviolett, 501 Th. Anilin und 558 Th. Arsensäure von 75 % werden unter Umrühren so lange auf 189 ° erhitzt, bis eine Probe nach dem Erkalten hart wird. Dann kocht man die Schmelze mit Wasser aus, löst in dem Auszuge so viel Kochsalz auf als die Schmelze wiegt und trennt Salzbrühe und ausgeschiedenen Farbstoff.

b. Nitrobenzolprocess.

205 Th. Methylviolett, 582 Th. Anilinchlorhydrat, 555 Th. Nitrobenzol und 15 Th. Eisenfeile werden unter Umrühren allmählich auf 180 ° erhitzt und diese Temperatur so lange erhalten, bis eine Probe nach dem Erkalten fest wird. Dann kocht man die Schmelze unter Zusatz von etwas Salzsäure aus und fällt das Filtrat mit Kochsalz.

5) Methylanilinverfahren.

Durch Entmethylirung des Methylanilins und Verknüpfung der abgespaltenen und reaktionsfähig veränderten C_1-Gruppen mit regenerirtem und mit von vorneherein zugesetztem Anilin gelingt, wie E. Erlenmeyer[1]) mittheilt, die Darstellung von Parafuchsin beim Verschmelzen von Methylanilin und Anilinchlorhydrat mit 75 % Arsensäure bezw. mit Nitrobenzol und Eisenchlorür.

a. Arsensäureprocess.

120 Th. Dimethylanilin, 465 Th. Anilin und 920 Th. 75 % Arsensäure werden so lange auf 189 ° erhitzt, bis eine Probe nach dem Erkalten hart wird. Darauf extrahirt man die Schmelze mit Wasser, löst in dem Auszuge so viel Kochsalz auf, als die Schmelze wiegt und trennt die Salzlösung vom ausgeschiedenen Parafuchsin.

b. Nitrobenzolprocess.

180 Th. Dimethylanilin, 390 Th. Anilinchlorhydrat, 555 Th. Nitrobenzol und 15 Th. Eisenfeile werden allmählich auf 180 ° erhitzt und diese Temperatur so lange erhalten, bis eine Probe beim Erkalten erhärtet. Dann kocht man die Schmelze unter Zusatz von Salzsäure aus und fällt aus dem Filtrat den Farbstoff durch Kochsalz.

6) Nitrobenzylanilinverfahren.

Nach H. Baum[2]) kann das Parafuchsin aus p-Nitrobenzylanilin, Anilinchlorhydrat und Eisenchlorür in nachstehender Weise producirt werden:

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 30,357 v. 21. Febr. 1884.
[2]) Deutsch. Pat. Nr. 41,929 v. 27. März 1886.

250 k p-Nitrobenzylanilin und 129 k salzsaures Anilin werden mit 25 k krystallisirtem Eisenchlorür oder einer concentrirten wässerigen Lösung des letzteren gemischt und ca. 6 St. auf 125—30°, endlich noch einige Zeit auf 140° erhitzt.

Die Mischung wird zunächst grasgrün und enthält alsdann einen in Alkohol mit blauer Farbe löslichen Stoff. Später wird die Schmelze metallglänzend. Sie ist gar, sobald die glänzende, goldgrünfarbige Masse beim Erkalten leicht bricht und sich in Weingeist mit rein fuchsinrother Färbung auflöst, was gewöhnlich nach 10—12stündiger Reaktionsdauer eintritt.

Die Gewinnung des Parafuchsins aus der Schmelze kann wie beim Fuchsin geschehen. Sie wird aber nach Baum besser wie folgt vorgenommen: Die Schmelze wird in der 10fachen Menge Wasser und 100 k Salzsäure gelöst und mit 100 k Kochsalz versetzt. Beim Erkalten der Farbbrühe scheidet sich dann ein bläulich färbender schmutziger Farbstoff aus, von dem man trennt. Aus dem sauren Filtrate gewinnt man das Roth durch vorsichtiges Neutralisiren der Salzsäure. Die Abscheidung wird gesammelt und durch Umkochen gereinigt.

Pararosanilinsulfosäuren.

Ein Verfahren zur Darstellung einer Pararosanilindisulfosäure haben Kalle u. Cie.[1]) beschrieben. Es beruht darauf, dass das Pararosanilinbisulfat beim vorsichtigen Erhitzen ziemlich glatt unter Wasserabspaltung in die Sulfosäure übergeht:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot N\left\{\begin{array}{l} H \\ H \\ H \\ O\cdot SO_2\cdot OH \end{array}\right. \\ -C_6H_4\cdot N\left\{\begin{array}{l} H \\ H \\ H \\ O\cdot SO_2\cdot OH \end{array}\right. \\ -OH \end{array}\right. = 2H_2O + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_3<\begin{array}{l} NH_2 \\ SO_3H \end{array} \\ -C_6H_3<\begin{array}{l} SO_3H \\ NH_2 \end{array} \\ -OH \end{array}\right.$$

Bis dahin sind Säureparafuchsine im Grossen wohl nur versuchsweise producirt worden. Sollte einmal Pararosanilin für die Ueberführung in Säurefarbstoff übrig bleiben, so wird man diese Umwandlung mit rauchender Schwefelsäure vornehmen.

Triamidotriphenylkarbinoldisulfosäure.

(Pararosanilindisulfosäure.)

Laut Patent von Kalle u. Cie.[2]) kann man diese Säure wie folgt erzeugen:

30 k Pararosanilin werden mit 20 k 60° Schwefelsäure und 100 l Wasser verrührt. Nach Zusatz von 400 k Sand dampft man zur Trockene, erhitzt auf 130—40° und pulvert. Die Umwandlung des Bisulfats in die entsprechende Sulfosäure wird durch 5—6stündiges Erhitzen auf ca. 190° — zweckmässig unter Einleiten von CO_2 — bewerkstelligt, worauf die Masse mit Wasser ausgesotten und die saure Farbbrühe mit Kalk versetzt wird. Aus der vom Rückstande abgetrennten Kalksalzlösung fällt man allen Kalk mit Soda aus und gewinnt aus dem Filtrate das Natronsalz durch Abdampfen.

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 19,715 v. 8. Sept. 1881.

[2]) Deutsch. Pat. Nr. 19,715 v. 8. Sept. 1881.

Methyl-Triamidotriphenylkarbinole.

Monomethylderivate.

Methyl-Tetraäthyl-Phenyl-Triamidotriphenylkarbinol.

Das Methyl-Tetraäthyl-Phenyl-Pararosanilin ist von C. L. Müller[1]) nach der Manier von Caro und Kern aus Tetraäthyldiamidobenzophenon und Methyldiphenylamin dargestellt worden.

Methyl-Tetraäthyl-Phenyl-Triamidotriphenylkarbinolsulfosäure.

Diesen Säurefarbstoff hat C. L. Müller[2]) durch Sulfuriren von Methyl-Tetraäthyl-Phenyl-Pararosanilin erhalten.

Dimethylderivate.

Dimethyl-Triamidotriphenylkarbinol.

Wenig technisches Interesse hat bis dahin das Dimethyl-Pararosanilin, dessen Darstellung Otto Fischer[3]) in einer Patentschrift andeutet. Nach diesem Chemiker bekommt man den rothstichig violett färbenden Körper durch Oxydation des Dimethyl-Paraleukanilins. Letzteres kann nach Fischer durch Kondensation von Amidobenzaldehyd mit Monomethylanilin erhalten werden oder aber durch Reduktion von p-Nitrodimethyldiamidotriphenylmethan, welches nach den Angaben der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[4]) durch Vereinigung von 1 Mol. Paranitro-Benzylidenchlorid resp. Bromid mit 2 Mol. Monomethylanilin entsteht.

Verfahren.

Ein Molekul p-Nitrobenzyliden-Chlorid resp. -Bromid und 2 Mol. Monomethylanilin werden in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler erhitzt. Nach beendigter Reaktion und nach dem Abdestilliren des Weingeists wird die Reaktionsmasse mit Wasser abgekocht. Die filtrirte Flüssigkeit fällt man mit Alkali und gewinnt so die Nitroleukobase. Dieselbe wird in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub reducirt und dann ins Karbinol umgewandelt.

Dimethyl-Dibenzyl-Triamidotriphenylkarbinol.

Die Leukobase dieses violetten Farbstoffs — aus welcher dieser durch Oxydation entsteht — kann nach Otto Fischer[5]) durch Kondensation von p-Amidobenzaldehyd mit Methylbenzylanilin erhalten werden. Des Weiteren gewinnt man sie durch Reduktion einer p-Nitroleukobase, welche beim Kondensiren von p-Nitrobenzylidenbromid mit Methylbenzylanilin hervorgeht.

Vermuthlich lassen sich durch Oxydation der Mono- und Disulfosäure des Dimethyldibenzyl-Paraleukanilins sehr brauchbare Säureviolett bereiten.

---

[1]) Am. Pat. Nr. 353,264.

[2]) Am. Pat. Nr. 353,265.

[3]) Deutsch. Pat. Nr. 16,710 v. 24. Febr. 1881.

[4]) Deutsch. Pat. Nr. 23,784 v. 5. Jan. 1883.

[5]) Deutsch. Pat. Nr. 16,710 v. 24. Febr. 1881.

Dimethyl-Triphenyl-Triamidotriphenylkarbinol.

Ein blauer Farbstoff, der als Dimethyltriphenyl-Pararosanilin angesprochen werden muss, ist von Ch. Bardy[1]) im Jahre 1870 durch Erhitzen von 1 Th. Methyldiphenylamin mit ½ Th. Jod und 2 Th. Kaliumchlorat bei 60°, dann bei 100—120° dargestellt worden. Ph. Greiff[2]) erhielt den Farbstoff 1879 mit Chloranil. Kurze Zeit darauf wurde das Greiff'sche Verfahren von der Aktiengesellschaft Meister, Lucius und Brüning[3]) patentirt. Nach dem Patente dieser Gesellschaft gewinnt man das Blau durch so langes Erhitzen von 2 Th. Methyldiphenylamin mit 1 Th. Chloranil auf ca. 100°, bis die Masse zähflüssig geworden. Dann erst erwärmt man noch auf 120—130°, bis eine erkaltete Probe pulverisirbar wird. Der mit concentrirter Salzsäure von Methyldiphenylamin befreite Farbstoff wird in Alkohol gelöst, das Filtrat mit Wasser ausgefällt, filtrirt und der Rückstand nach dem Pressen getrocknet.

Das Blau ist im Grossen bereitet worden, aber nur in geringen Mengen.

Trimethylderivate.

Trimethyl-Phenyl-Triamidotriphenylkarbinol.

Ein Farbstoff, dessen Basis als Trimethyl-Phenyl-Pararosanilin:

$$C\begin{cases} - C_6H_4 \cdot N<^{CH_3}_{CH_3} \\ - C_6H_4 \cdot N<^{C_6H_5}_{H} \\ - C_6H_4 \cdot N<^{CH_3}_{H} \\ - OH \end{cases}$$

aufgefasst werden muss, dürfte neben Methylviolett entstehen, wenn man, wie E. Erlenmeyer[4]) vorschlägt, ein Gemenge von Dimethylanilin und Diphenylamin zusammen der Einwirkung von Kupferchlorid aussetzt.

Um den Farbstoff darzustellen mischt man 80 Th. Dimethylanilin, 170 Th. Diphenylamin, 50 Th. 50% Essigsäure, 100 Th. Kupfervitriol und 2500 Th. Kochsalz.

Dann breitet man die Mischung auf Blechen aus und erhitzt in einem geeigneten Mischapparate 24 St. auf 60—80°. Die entstehende kupferglänzende Masse wird zunächst durch Auskochen mit Wasser von den löslichen Salzen befreit, der Rückstand getrocknet und mit concentrirter Salzsäure erschöpfend extrahirt. Man erhält so einen, das Blau einschliessenden Rückstand und ein Filtrat, welches namentlich Methylviolett gelöst enthält. Ersterer wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Spiritus gekocht, um das Blau in Lösung zu bringen. Aus dem Filtrat gewinnt man die Farbe durch Abtreiben des Weingeists.

Aus dem ersten stark sauren Auszuge kann man nach dem Neutralisiren das Methylviolett mit Kochsalz ausfällen.

---

[1]) Franz. Pat. v. 31. Jan. 1870; Dingl. polyt. Journ. B. 197. S. 381 u. B. 198. S. 358.
[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1879. B. 12. S. 1610.
[3]) Deutsch. Pat. Nr. 8251 v. 24. Juni 1879.
[4]) Deutsch. Pat. Nr. 30,357 v. 21. Febr. 1884.

Trimethyl-Triphenyl-Triamidotriphenylkarbinol.

(Methylblau.)

Das Trimethyltriphenyl-Pararosanilin entsteht, wenn Oxalsäure, Trichlormethylsulfonchlorid, Perchlormethylmercaptan, Perchlormethylformiat auf Methyldiphenylamin einwirkt.

Der Farbstoff kommt in Form des Chlorhydrates in den Handel. In reinem Zustande ausgefärbt, zeichnet er sich durch schönen Glanz aus.

Das Methylblau wurde im Jahre 1874 von Charles Girard[1]) entdeckt und in Frankreich und England patentirt.

Nach der französischen Patentschrift bekommt man das Blau wie folgt:

Ein Gemisch von 10 k Methyldiphenylamin und 20—30 k Oxalsäure wird 10—15 St. auf 110—115° erhitzt. Während der Reaktion entwickelt sich Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Ameisensäure. Die Masse wird schliesslich dick und braunroth. In diesem Zustande entnimmt man die Schmelze dem Kessel und entzieht ihr mit Petroleum oder Weingeist das unveränderte Methyldiphenylamin.

Auf diese Vorschrift ist die der Diphenylaminblaufabrikation nachgebildete fabrikatorische Herstellung des Blaus gegründet.

Später hat man an Stelle der Oxalsäure das Trichlormethylsulfonchlorid[2]), das Perchlormethylmercaptan[3]) und das Perchlormethylformiat[4]) anzuwenden versucht. Aber diese kostbaren Präparate haben ebenso wenig zur technischen Gewinnung des Farbstoffs gedient, wie das kostspielig bereitbare Methyl-Phenyl-Amidobenzoylchlorid[5]), aus welchem das Methylblau mit Methyldiphenylamin unter der Mitwirkung des Aluminium- oder Eisenchlorids erhaltbar ist:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot N<^{C_6H_5}_{CH_3} \\ =O \\ -Cl \end{array}\right. + 2H\cdot C_6H_4\cdot N<^{CH_3}_{C_6H_5} = H_2O + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot N<^{C_6H_5}_{CH_3} \\ -C_6H_4\cdot N<^{C_6H_5}_{CH_3} \\ -C_6H_4\cdot N\begin{array}{l} -C_6H_5 \\ -CH_3 \\ -Cl \end{array} \\ -\underline{\qquad}/ \end{array}\right.$$

Nicht unwahrscheinlich ist aber, dass die Farbsubstanz verhältnissmässig leicht dargestellt werden kann, wenn man wie Kern und C. Müller[6]) und die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[7]) vorschlagen, vom Methyldiphenylamin ausgeht, dieses durch Chlorkohlenoxyd in Gegenwart von Metallchlorid in das entsprechende Chlorid überführt:

---

[1]) Wagn. J. B. 1874. S. 1867 u. 1876. S. 969.

[2]) Deutsch. Pat. Nr. 14,621 v. 28. Dez. 1880: J. F. Espenschied.

[3]) Deutsch. Pat. Nr. 32,829 v. 4. März 1885.

[4]) Deutsch. Pat. Nr. 34,607 v. 9. April 1884: Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning.

[5]) Deutsch. Pat. Nr. 34,463 v. 24. Juli 1884: Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning.

[6]) Am. Pat. Nr. 327,953.

[7]) Deutsch. Pat. Nr. 34,463 v. 24. Juli 1884.

$$2\,H\cdot C_6H_4\cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5} + COCl_2 = 2\,HCl + C\left\{\begin{array}{l} -\,C_6H_4\cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5} \\ =O \\ -\,C_6H_4\cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5} \end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l} -\,C_6H_4\cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5} \\ =O \\ -\,C_6H_4\cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5} \end{array}\right. + COCl_2 = CO_2 + C\left\{\begin{array}{l} -\,C_6H_4\cdot N\begin{smallmatrix}\diagup CH_3 \\ -C_6H_5 \\ \diagdown Cl\end{smallmatrix} \\ -\,\underline{\quad\quad}\diagup \\ -\,Cl \\ -\,C_6H_4\cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5} \end{array}\right.$$

und letzteres auf Methyldiphenylamin reagiren lässt:

$$C\left\{\begin{array}{l} -\,C_6H_4\cdot N\begin{smallmatrix}\diagup CH_3 \\ -C_6H_5 \\ \diagdown Cl\end{smallmatrix} \\ -\,\underline{\quad\quad}\diagup \\ -\,Cl \\ -\,C_6H_4\cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5} \end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5} + HCl + C\left\{\begin{array}{l} -\,C_6H_4\cdot N\begin{smallmatrix}\diagup CH_3 \\ -C_6H_5 \\ \diagdown Cl\end{smallmatrix} \\ -\,\underline{\quad\quad}\diagup \\ -\,C_6H_4\cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5} \\ -\,C_6H_4\cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5} \end{array}\right.$$

a) Darstellung aus Methylphenylamidobenzoesäure: 5 k Methyl-Phenyl-Amidobenzoesäure werden mit 4,6 k Phosphorpentachlorid versetzt und das Produkt der Reaktion mit 16 k Methyldiphenylamin und 5 k Aluminiumchlorid erwärmt.

Behufs Reinigung wird der fertigen Schmelze mit Wasserdampf das überschüssige Methyldiphenylamin entzogen und die kupferglänzende Masse nach dem Ausziehen mit Salzsäure getrocknet.

b) Darstellung aus Methyldiphenylamin: 5 k Methyldiphenylamin werden mit 1,25 k Aluminiumchlorid versetzt und in die Mischung so lange $COCl_2$ eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 0,6 k beträgt.

Nach mehrtägigem Stehen wird das überschüssige Methyldiphenylamin abgetrieben, der Rückstand nach dem Erkalten gepulvert und mit verdünnter Salzsäure ausgezogen.

Trimethyl-Triphenyl-Triamidotriphenylkarbinolsulfosäuren.

Die Mono-, Di- und Trisulfosäuren des Trimethyl-Triphenyl-Pararosanilins werden im Grossen in derselben Weise dargestellt, wie die entsprechenden Derivate des Triphenyl-Pararosanilins, mit denen sie auch fast alle Eigenschaften theilen.

Die Methode von Girard [1], nach welcher man die Trisulfosäure des Farbstoffs durch Erwärmen einer Mischung von Methyldiphenylamin, Schwefelsäure und Oxalsäure erzeugt, ist technisch unbrauchbar.

Tetramethylderivate.

Man kennt drei verschiedene Tetramethyl-Triamidotriphenylkarbinole, ein Ortho-, ein Meta- und ein Para-Amido-Tetramethyl-Di-Para-Amido-Triphenylkarbinol. Die

[1]) Wagn. J. B. 1876. S. 964.

Orthoverbindung[1]) färbt blau, das Metaderivat[2]) grün und der Paraabkömmling[3]) violettroth:

$$C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_4(NH_2) \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - OH \end{array}\right. \quad C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_4(NH_2) \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - OH \end{array}\right. \quad C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_4-NH_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - OH \end{array}\right.$$

$$1 \cdot 2 \qquad\qquad 1 \cdot 3 \qquad\qquad 1 \cdot 4$$

Ob alle drei Farbstoffe der γ-Rosanilinreihe angehören, oder aber, was wahrscheinlicher ist, diese drei Karbinole in versalztem Zustande die Vertreter der α-, β- und γ-Reihe darstellen, bleibt dahingestellt.

Alle drei Farbstoffe sind von Otto Fischer dargestellt worden. Er bereitete sie, indem er die aus o-, m- und p-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin erzeugten Nitroleukobasen reducirte und die tetramethylirten Triamidotriphenylmethane entweder direkt oder in Form der Acetylderivate oxydirte.

Für Färbereizwecke werden diese Substanzen nicht dargestellt, wohl aber dienen ihre Leukobasen zur fabrikatorischen Bereitung von Säurefarbstoffen. Indem man nämlich die Tetramethyl-Triamidotriphenylmethane successive benzylirt, sulfurirt und oxydirt, erhält man Sulfosäuren der Benzylmethyl-Triamidotriphenylkarbinole, welche werthvolle Säurefarbstoffe darstellen.

Tetramethyl-Triamidotriphenylkarbinol.

(Tetramethyl-Pararosanilin.)

Das Tetramethyl-Pararosanilin ist schon darum bemerkenswerth, weil es einen Bestandtheil des Methylviolett bildet.

Neuerdings ist seine Darstellung vielfach angestrebt worden, weniger seiner selbst wegen, vielmehr wegen seiner Bedeutung als Zwischenprodukt für die Bereitung von Farbstoffen, wie sie bei der Benzylirung u. s. w. daraus hervorgehen.

Bindschedler und Busch[4]) konnten das Violett durch theilweise Reduktion des p-Nitro-Tetramethyldiamidotriphenylkarbinols erhalten:

$$C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot NO_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - OH \end{array}\right. + 6H = 2H_2O + C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - OH \end{array}\right.$$

Ewer und Pick[5]) producirten es durch Digestion des p-Oxy-Tetramethyldiamidotriphenylkarbinols mit alkohol. Ammoniak:

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1884. B. 17. S. 1889.
[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1879. B. 12. S. 802.
[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1881. B. 14. S. 2524.
[4]) Deutsch. Pat. Nr. 16,105 v. 20. April 1881.
[5]) Deutsch. Pat. Nr. 31,321 v. 21. Aug. 1884.

$$C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot OH \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - OH \end{cases} + NH_3 = H_2O + C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - OH \end{cases}$$

Technisch bedeutsam ist allein die Erzeugung aus Tetramethylparaleukanilin. Dabei handelt es sich vor Allem um Beschaffung des letzteren, dann um Ueberführung dieser Leukobase ins Karbinol.

1) Tetramethyl-Paraleukanilinverfahren.

I. Darstellung des Tetramethyl-Paraleukanilins.

a) Gewinnung aus Amidobenzaldehyd. Nach Otto Fischer[1]) erhält man das Tetramethyl-Paraleukanilin durch Kondensation von p-Amidobenzaldehyd mit Dimethylanilin am besten in Form des schwer flüchtigen Sulfats:

$$C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ = O \\ - H \end{cases} + 2H \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 = H_2O + C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - H \end{cases}$$

b) Gewinnung aus Tetramethyldiamidobenzhydrol nach Kern und Caro. Laut der Redaktion des Patentes der Badischen Anilin- und Sodafabrik[2]) kann die Leukobase nach folgender Vorschrift bereitet werden:

2 k Tetramethyldiamidobenzhydrol werden in 1,2 k Salzsäure vom spec. Gew. 1,18 und 10 l Wasser gelöst, dann mit 1 k salzsaurem Anilin versetzt.

Die Kondensation ist bei Wasserbadtemperatur in 4—5 St. beendet. Man macht darauf die Lösung alkalisch, destillirt mit Wasserdämpfen das unangegriffene Anilin ab und trennt die ausgeschiedene Leukobase von der alkalischen Flüssigkeit.

c) Gewinnung aus p-Nitro-Tetramethyldiamidotriphenylmethan. Sehr leicht kann die Leukobase auch durch Reduktion des p-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethans gewonnen werden:

$$C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot NO_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - H \end{cases} + 6H = 2H_2O + C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - H \end{cases}$$

Otto Fischer[3]) hat diese Reduktion in salzsaurer Lösung mit Zinkstaub durchgeführt und auch eine Methode zur Bereitung der Nitroleukobase angegeben, deren Erzeugung in der Folge vielfach und nicht ohne Erfolg erstrebt wurde.

Darstellung des Paranitrotetramethyldiamidotriphenylmethans.

α) Bereitung aus p-Nitrobenzaldehyd. Nach Otto Fischer[4]) erhält man die Nitroleukobase durch Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin:

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 16,710 v. 24. Febr. 1881.

[2]) Deutsch. Pat. Nr. 27,032 v. 23. Okt. 1883.

[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1881. B. 14. S. 2524 u. deutsch. Pat. Nr. 16,707 v. 1. Febr. 1881.

[4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1879. B. 12. S. 800 u. deutsch. Pat. Nr. 16,707 v. 1. Febr. 1881.

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot NO_2\\ =O\\ -H\end{array}\right. + 2H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = H_2O + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot NO_2\\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ -H\end{array}\right.$$

β) Darstellung aus Tetramethyldiamidotriphenylmethan. Durch Nitrirung der Leukobase des Malachitgrün bekommt man den Nitrokörper nach Bindschedler und Busch[1]):

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_5\\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ -H\end{array}\right. + HO\cdot NO_2 = H_2O + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot NO_2\\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ -H\end{array}\right.$$

Die genannte Firma gibt in ihrer Patentschrift die nachstehend beschriebenen Nitrirweisen an:

1. Mit Salpetersäure: 10 Th. Tetramethyldiamidotriphenylmethan, 3 Th. Salpetersäure von 65% werden mit etwas Wasser verdünnt bei der Temperatur des Wasserbades eingetrocknet; das entstandene Nitrat wird nach und nach in 5 Th. gewöhnliche, gekühlte Schwefelsäure eingetragen.

2. Mit Salpeter bezw. Methylnitrat: 10 Th. Tetramethyldiamidotriphenylmethan werden in 10 Th. concentrirter Schwefelsäure gelöst und in der Kälte mit 2,6 Th. feingepulvertem, trockenem Natronsalpeter oder 2,4 Th. Methylnitrat versetzt.

3. 10 Th. Tetramethyldiamidotriphenylmethan werden bei 90° in 80 Th. Schwefelsäure von 63° B. gelöst und nach dem Abkühlen mit einer Mischung von 3 Th. Salpetersäure von 65% und 10 Th. gewöhnlicher Schwefelsäure nitrirt.

Das nach 1, 2 oder 3 erhaltbare Nitroderivat wird durch Neutralisiren der Säure abgeschieden.

γ) Darstellung aus Paranitrobenzylidenacetat oder Paranitrobenzylidenglycoläther nach Eugen Fischer[2]):

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot NO_2\\ -O\cdot C_2H_5\\ -O\cdot C_2H_5\\ -H\end{array}\right. + 2H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = 2C_2H_5OH + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot NO_2\\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ -H\end{array}\right.$$

II. Umwandlung des Tetramethyl-Paraleukanilins ins Karbinol[3]).

Zur Ueberführung ins Karbinol löst man die Leukobase in der nöthigen Menge Salzsäure auf und oxydirt mit Bleisuperoxyd- oder Braunstein-Schlamm.

Vortheilhafter ist es, wenn man das Acetylderivat der Leukobase oxydirt.

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 17,082 v. 15. April 1881.

[2]) Am. Pat. Nr. 283,766 für die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning.

[3]) Vergl. Otto Fischer: Ber. deutsch. chem. Ges. 1883. B. 16. S. 706.

2) Oxy-Tetramethyldiamidotriphenylkarbinolverfahren.

Nach Ewer und Pick[1]) erzeugt man aus Oxy-Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol das Violett wie folgt:

10 k p-Oxy-Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol werden mit 10 k alkoholischem Ammoniak im Autoklaven so lange auf 180° erhitzt, bis die rothe Farbe der Lösung verschwunden ist. Dann destillirt man Alkohol und Ammoniak ab und gewinnt aus dem Rückstande, welcher die Violettbase einschliesst, den Farbstoff.

Tetramethyl-Phenyl-Triamidotriphenylkarbinol.

Dieser von Caro und Kern zum ersten Mal dargestellte Farbstoff wird durch Synthese aus Diphenylamin und Tetramethyldiamidobenzophenon erhalten. Nach der Redaktion eines Patentes der Badischen Anilin- und Sodafabrik[2]) bekommt man den Farbstoff durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzophenon mit Diphenylamin unter Mitwirkung des Phosphortrichlorids oder der Schwefelsäure. Nach Ewer und Pick[3]) ist das Violett durch Phenylirung des p-Oxy-Tetramethyldiamidotriphenylkarbinols erhaltbar.

1) Phosphorchloridverfahren.

2 k Diphenylamin und 3 k Tetramethyldiamidobenzophenon werden in 10 k Toluol gelöst, mit 1,9 k Phosphorchlorür gemischt und während einer Stunde am Rückflusskühler bis zum schwachen Sieden des Lösungsmittels erhitzt. Das Toluol wird dann im Wasserdampfstrome abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gewaschen, getrocknet und überschüssiges Diphenylamin durch Behandlung mit Benzol oder Ligroin entfernt. Zur weiteren Reinigung löst man den Farbstoff in heisser starker Salzsäure und fällt die filtrirte Lösung durch Wasser.

2) Schwefelsäureverfahren.

Ein ähnliches Resultat wie mit Phosphorchlorür erhält man nach der vorgenannten Patentschrift durch zweistündiges Erhitzen eines Gemisches gleicher Theile Diphenylamin und Tetramethyldiamidobenzophenon mit der doppelten Menge Schwefelsäure von 66° B. auf 150°. Die Schmelze wird durch Wasser gefällt und der ausgeschiedene Farbstoff in der angegebenen Weise gereinigt.

Tetramethyl-Phenyl-Triamidotriphenylkarbinolsulfosäure.

Dieser aus Tetramethyl-Phenyl-Pararosanilin durch Sulfurirung darstellbare Säurefarbstoff wird von Ewer und Pick[4]) wie folgt bereitet. 20 k Tetramethyl-Phenyl-Triamidotriphenylkarbinol werden mit 40 k 10 % rauchender Säure bei 100° sulfurirt und aus dem Gemenge in üblicher Weise die Sulfosäure isolirt.

Durch Verkochen von 20 k p-Oxy-Tetramethyldiamidotriphenylkarbinolsulfosäure mit 10 k Anilin und 1 k Benzoesäure während 24 St. wollen die Genannten ebenfalls eine Tetramethyl-Phenyl-Pararosanilinsulfosäure gewinnen.

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 31,321 v. 21. Aug. 1884.
[2]) Deutsch. Pat. Nr. 27,789 v. 18. Dez. 1883.
[3]) Deutsch. Pat. Nr. 31,321 v. 21. Aug. 1884.
[4]) Deutsch. Pat. Nr. 31,321 v. 21. Aug. 1884.

Tetramethyl-Diphenyl-Triamidotriphenylkarbinol.

Dieser Farbstoff kann laut Patent der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[1]) durch Einwirkung von Methyldiphenylamin auf ein Gemenge von Dimethylamidobenzoylchlorid im Beisein eines Metallchlorids dargestellt werden. Seine Bildung dürfte nach der Gleichung:

$$C\begin{cases} -C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ =O \\ -Cl \end{cases} + 2H \cdot C_6H_4 \cdot N{<}^{CH_3}_{C_6H_5} = H_2O + C\begin{cases} -C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4 \cdot N{<}^{CH_3}_{C_6H_5} \\ -C_6H_4 \cdot N{\equiv}(CH_3)(C_6H_5)(Cl) \\ -\!\!-\!\!-\!\!/ \end{cases}$$

erfolgen.

Verfahren.

Es werden 5 k Dimethylamidobenzoesäure mittels 4,9 k Phosphorpentachlorid in Dimethylamidobenzoylchlorid übergeführt und das Produkt der Reaktion mit 15 k Methyldiphenylamin und 5 k Aluminiumchlorid vermischt. Darauf wird im Wasserbade erwärmt und nach Beendigung der Reaktion die breiige Masse nach Zusatz von wenig Natronlauge durch Destilliren mit Wasserdampf vom überschüssigen Methyldiphenylamin befreit. Der Farbstoff wird dann in viel heissem Wasser, das mit Salzsäure angesäuert wurde, gelöst und durch Versetzen der heiss filtrirten Lösung mit Kochsalz gefällt. Nach dem Trocknen bildet er eine spröde, kupferglänzende Masse.

Tetramethyl-Thiophenylen-Triamidotriphenylkarbinol.

So mag ein blaugrüner Farbstoff heissen, dem seiner Entstehung nach folgende Konstitution zukommt:

$$C\begin{cases} -C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_3{<}^{S-C_6H_4}_{N<_H} \\ -C_6H_4 \cdot N{\equiv}(CH_3)(CH_3)(Cl) \\ -\!\!-\!\!-\!\!/ \end{cases}$$

und welcher laut Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik[2]) wie folgt gewonnen werden kann:

Eine Mischung von 1 k Tetramethyldiamidobenzophenon, 1 k Thiodiphenylamin, 0,5 k Toluol und 0,6 k Phosphoroxychlorid wird während 24 St. bei 20—30° sich selbst überlassen.

Die Reaktion verläuft dann unter folgenden Erscheinungen. Zunächst erwärmt sich die Mischung von selbst, wird tiefblau und verflüssigt sich in Folge der schnell

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 34,463 v. 24. Juli 1884.

[2]) Deutsch. Pat. Nr. 36,818 v. 29. Dez. 1884.

eintretenden Wirkung des Phosphoroxychlorids auf die Ketonbase. Mit der fortschreitenden Kondensation wird die Masse nach und nach zäher und erstarrt schliesslich zu einer kupferglänzenden Schmelze. Durch Erwärmen im Wasserbade lässt sich die Reaktion erheblich beschleunigen, es bilden sich dann aber auch leicht harzartige Produkte.

Zweckmässig laugt man die Schmelze zuerst wiederholt mit kaltem und dann mit heissem Wasser aus, bis der Farbstoff mit blauer Farbe in Lösung zu gehen beginnt. Darauf behandelt man den Rückstand mit Toluol und zieht schliesslich mit Alkohol aus. Die alkoholische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Weingeists den Farbstoff in Form einer kupferglänzenden Masse, welche in siedendem Wasser nur unvollkommen löslich ist.

Zur Darstellung eines völlig löslichen Präparates trägt man zweckmässig die alkoholischen Auszüge in viel siedendes Wasser ein, filtrirt, fällt mit Kochsalzlösung, wäscht den Niederschlag vollständig mit kaltem Wasser aus und trennt.

Tetramethyl-Benzyl-Triamidotriphenylkarbinol.

Laut Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1]) stellt man den von Caro und Kern entdeckten Farbstoff durch Oxydation des Tetramethyl-Benzyl-Paraleukanilin dar:

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N<{}^{CH_2\cdot C_6H_5}_{H} \\ -H \end{cases} + O = C\begin{cases} -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N<{}^{CH_2\cdot C_6H_5}_{H} \\ -OH \end{cases}$$

Die Leukobase des Farbstoffs erhält man entweder durch Benzyliren von Tetramethyl-Paraleukanilin mit Benzylchlorid oder aber durch Kondensation gleicher Molekule Tetramethyldiamidobenzhydrol und Benzylanilin in alkoholisch salzsaurer Lösung:

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -OH \\ -H \end{cases} + H\cdot C_6H_4\cdot N<{}^{H}_{C_7H_7} = H_2O + C\begin{cases} -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N<{}^{H}_{C_7H_7} \\ -H \end{cases}$$

Verfahren

2 k Tetramethyldiamidobenzhydrol werden in 2,2 k Salzsäure von spez. Gew. 1,18 und 10 l Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1,3 k Benzylanilin in 0,8 k Salzsäure von spez. Gew. 1,18 und 5 l Alkohol 10—12 St. auf dem Wasserbade erhitzt.

Die Abscheidung der Leukobase erfolgt durch Zusatz von Natronlauge. Nach dem Destilliren mit Wasserdampf lässt man erkalten, filtrirt und wäscht die Base. Die Ueberführung in Violett kann nach dem beim Malachitgrün beschriebenen Verfahren geschehen.

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 27,032 v. 23. Okt. 1883.

Tetramethyl-Benzyl-Triamidotriphenylkarbinolmonosulfosäure.

(Säureviolett.)

Diesen Farbstoff stellt man im Grossen durch successives Behandeln von Tetramethyl-Paraleukanilin mit Benzylchlorid, Schwefelsäure und einem Oxydationsmittel dar.

Tetramethyl-Benzyl-Phenyl-Triamidotriphenylkarbinol.

Entsteht aus Tetramethyldiamidobenzophenon und Benzyldiphenylamin.

Tetramethyl-Benzyl-Phenyl-Triamidotriphenylkarbinolsulfosäure.

Ist von H. Bull und C. H. Müller[1]) dargestellt worden.

Tetramethyl-Dibenzyl-Triamidotriphenylkarbinol.

Dieser Farbstoff ist wahrscheinlich ein Bestandtheil des „Benzylviolett", in welchem es sich neben dem Pentamethyl-Benzyl- und dem Hexamethyl-Pararosanilin vorfinden dürfte.

Nach dem Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik[2]) erhält man das Violett entweder durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzophenon und Dibenzylanilin mittels Phosphortrichlorid oder aber durch Oxydation einer Leukobase, welche man nach Caro und Kern durch Erwärmen gleicher Molekule einer alkoholischen Lösung von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Dibenzylanilin mit Salzsäure erzeugt.

H. Hassenkamp[3]) stellt diese Leukobase durch Erhitzen von Pentamethyl-Paraleukanilin mit 2 Mol. Benzylchlorid und 2 Mol. Natron unter Druck dar:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot N\!<\!{}^{H}_{CH_3} \\ -C_6H_4\cdot N\!<\!{}^{CH_3}_{CH_3} \\ -C_6H_4\cdot N\!<\!{}^{CH_3}_{CH_3} \\ -H \end{array}\right. + 2Cl\cdot CH_2\text{-}C_6H_5 = HCl + CH_3Cl + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot N\!<\!{}^{CH_2\cdot C_6H_5}_{CH_2\cdot C_6H_5} \\ -C_6H_4\cdot N\!<\!{}^{CH_3}_{CH_3} \\ -C_6H_4\cdot N\!<\!{}^{CH_3}_{CH_3} \\ -H \end{array}\right.$$

1) Phosphorchlorürverfahren.

2 k Tetramethyldiamidobenzophenon werden mit 2 k Dibenzylanilin und 1,8 k Phosphoroxychlorid gemischt. Die Mischung wird zunächst so lange verrührt, bis die freiwillig eintretende Erwärmung nachlässt. Dann wird bis zur Bildung einer homogenen bronceglänzenden Schmelze auf 120° erhitzt.

2) Benzhydrolverfahren.

a) Kondensation. 5 k Tetramethyldiamidobenzhydrol werden in 3,5 k Salzsäure von 1,18 spez. Gew. und 20 l Alkohol gelöst. Dann wird die Lösung unter Zusatz von 5 k Dibenzylanilin einige Stunden auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden

---

[1]) Am. Pat. Nr. 346,022.

[2]) Deutsch. Pat. Nr. 27,789 v. 18. Dez. 1883 u. Nr. 27,032 v. 23. Okt. 1883.

[3]) Am. Pat. Nr. 331,964.

der Hydrolbase erhitzt, mit Wasser verdünnt, filtrirt und aus dem Filtrate die Leukobase durch Natron abgeschieden.

b) Oxydation. In welcher Weise die Dehydrirung ausgeführt wird, ist nicht mitgetheilt.

Tetramethyl-Dibenzyl-Triamidotriphenylkarbinolsulfosäure.

Diese erhält man nach H. Hassenkamp[1]) durch Sulfuriren und Oxydiren des Tetramethyldibenzyl-Paraleukanilins.

Tetramethyl-Dibenzyl-Triamidotriphenylkarbinoldisulfosäure.

(Echtgrün.)

Dieser Farbstoff gehört wahrscheinlich der β-Rosanilinreihe an. Dann wäre seine Konstitution durch das Schema:

$$C \left\{ \begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \text{ (Benzolring)} \\ \quad | \\ \quad N \begin{cases} CH_2 \cdot C_6H_4\text{-}SO_3H \\ CH_2 \cdot C_6H_4 \\ H \qquad\quad | \\ O - SO_2 \end{cases} \\ - \end{array} \right.$$

auszudrücken. Die fabrikmässige Gewinnung des Präparates ist von den Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Cie.[2]) mit Erfolg aufgenommen worden, da der von H. Hassenkamp[3]) entdeckte Farbstoff wie es scheint mit den Indigpräparaten concurriren kann.

Nach der Redaktion des Patentes der genannten Firma erhält man den Farbstoff wie folgt:

m-Nitrobenzaldehyd wird in der von E. und O. Fischer[4]) geschilderten Weise mit Dimethylanilin condensirt:

$$C \left\{ \begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot NO_2 \\ = O \\ - H \end{array} \right. + 2H \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 = H_2O + C \left\{ \begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot NO_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - H \end{array} \right.$$

dann das entstehende m-Nitro-Tetramethyldiamidotriphenylmethan mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung reducirt:

$$C \left\{ \begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot NO_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - H \end{array} \right. + 6H = 2H_2O + C \left\{ \begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - H \end{array} \right.$$

---

1) Am. Pat. Nr. 331,965.

2) Deutsch. Pat. Nr. 30,677 v. 10. Dez. 1885.

3) Tabell. Uebersicht der künstl. Farbstoffe von G. Schultz u. P. Julius. 1888. S. 49.

4) Ber. deutsch. chem. Ges. 1879. B. 12. S. 802.

das Tetramethyl-Triamidotriphenylmethan in Gegenwart von 2 Mol. NaOH mit 2 Mol. Benzylchlorid bei 115° benzylirt:

$$C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - H \end{array}\right. + 2\,Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 = 2\,HCl + C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - H \end{array}\right.$$

das Tetramethyl-Dibenzyl-Triamidotriphenylmethan mit rauchender Schwefelsäure sulfurirt:

$$C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot N{<}\begin{array}{l} CH_2 \cdot C_6H_5 \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \end{array} \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - H \end{array}\right. + 2\,HO \cdot SO_3H = 2\,H_2O + C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot N{<}\begin{array}{l} CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \\ CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \end{array} \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - H \end{array}\right.$$

und schliesslich die entstehende Disulfosäure mit Bleisuperoxyd in den blaugrünen Farbstoff übergeführt.

$$C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot N{<}\begin{array}{l} C_7H_6\text{-}SO_3H \\ C_7H_6\text{-}SO_3H \end{array} \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - H \end{array}\right. + PO_2 = H_2O + C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot N{<}\begin{array}{l} C_7H_6\text{-}SO_3 \\ C_7H_6\text{-}SO_3 \end{array}{>}Pb \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - OH \end{array}\right.$$

In Form des Natronsalzes stellt das „Echtgrün" ein dunkelblaugrünes Pulver dar. Der Farbstoff färbt Wolle im sauren Bade blaugrün.

Tetramethyl-Alphanaphtyl-Triamidotriphenylkarbinol.

Dieser Farbstoff dürfte sich neben dem isomeren Tetramethyl-Phenyl-Triamidodiphenylalphanaphtylkarbinol im Victoriablau finden. Nach Ewer und Pick [1]) kann man das Blau wie folgt darstellen.

20 k Oxy-Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol, 8,5 k α-Naphtylamin und 10 k Chlorzink werden auf 180° erhitzt und aus der Schmelze der Farbstoff gewonnen.

Pentamethylderivate.

Pentamethyl-Triamidotriphenylkarbinol.

(Methylviolett, Violet de Paris, Violet de methylaniline.)

Das Salz einer Basis, deren Konstitution wir durch das Schema:

$$C\left\{\begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 . N{<}\begin{array}{l} CH_3 \\ H \end{array} \\ - OH \end{array}\right.$$

ausdrücken und als Pentamethyl-Pararosanilin bezeichnen, entsteht neben den Salzen des tri-, tetra- und hexamethylirten Pararosanilin stets dann, wenn Dimethylanilin der Einwirkung eines Halogen abgebenden Mittels ausgesetzt wird.

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 31,321 v. 21. Aug. 1884.

Die Anzahl der im Reaktionsprodukte enthaltenen Farbstoffe, deren Gesammtheit man als „Methylviolett" zu bezeichnen pflegt, hängt von dem in Reaktion gebrachten Agens und von der Einwirkungstemperatur ab. Nach welcher Methode man aber auch das Methylviolett dargestellt hat, stets enthält es das Pentamethyl-Pararosanilinsalz in überwiegender Menge. Die begleitend auftretenden Homologen können deshalb nur als mehr oder minder werthvolle Beimengungen betrachtet werden, denn da mit der Zahl der eintretenden Methylgruppen das Violett immer blauer wird, so bilden die an Hexamethyl-Pararosanilinsalz reichen Methylviolett- die blauesten und werthvollsten und solche, welche reich an tri- und tetramethylirtem Pararosanilinsalz sind, die minderwerthigen rothen Violettmarken.

Die Bildung des Hauptproduktes der Reaktion, des Pentamethyl-Pararosanilin, erfolgt nach der Ansicht von Caro und Gräbe[1]) im Sinne der Gleichung:

$$3\,C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 - 6\,H \quad = \quad C \left\{ \begin{array}{l} -\,C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ -\,C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ -\,C_6H_4 \cdot N\!\!<\!{}^{CH_3}_{\diagup} \\ -\,\text{———}\diagup \end{array} \right.$$

wonach also eine von den 6 Methylgruppen der drei Dimethylanilinmolekule ihren Wasserstoff verlieren und die Verkettung der drei Benzolreste bewirken würde. Nach E. und O. Fischer[2]) sind es die von dem Methylanilin abgetrennten Methankohlenstoffreste, welche die Bildung des Methyl-Pararosanilin, nach Art des Aurinaufbaus veranlassen.

Seit Caro durch Einwirkung von PCl_3 auf Tetramethyldiamidobenzophenon einen blauen chlorhaltigen Farbstoff bekam, welcher sich bei Gegenwart von Dimethylanilin unter der Mitwirkung eines passenden Halogenürs in Hexamethyl-Pararosanilin umwandelt, ist man geneigt, das Zustandekommen eines dem Caro'schen Diphenylmethan-Farbstoffe entsprechenden Zwischenproduktes als letzte Ursache der Pentamethyl-Pararosanilinbildung aufzufassen. Es ist in der That nicht unwahrscheinlich, dass die unter dem Einflusse des Chlorträgers, z. B. des $CuCl_2$ entstehenden Reste zweier Dimethylanilinmolekule sich gemäss der Gleichung:

$$C \left\{ \begin{array}{l} \boxed{HCl \mid CuCl} \\ C_6H_4 - N<^{CH_3}_{CH_3} \\ -\,\boxed{HCl \mid CuCl} \\ -\,\boxed{HCl \mid CuCl} \\ \quad Cl \;\boxed{CuCl} \\ -\,\boxed{HCl \mid CuCl} \\ -\,\text{———}\,N\diagup^{CH_3} \\ \quad C_6H_4 \diagup \\ \boxed{HCl} \mid CuCl \end{array} \right. = 3\,CuCl_2 + 5\,HCl + C \left\{ \begin{array}{l} -\,C_6H_4 \cdot N<^{CH_3}_{CH_3} \\ -\,Cl \\ -\,\text{———}\,| \\ -\,C_6H_4 \cdot N \diagdown CH_3 \end{array} \right.$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. B. 194. S. 295 u. O. Fischer u. Körner: Ber. deutsch. chem. Ges. 1883. B. 16. S. 2904.

[2]) Ann. Chem. Pharm. B. 194. S. 295. Ber. deutsch. chem. Ges. B. 11. S. 1081 u. S. 2099.

gruppiren und das nächst niedere Homologe des Caro'schen Farbstoffes hervorgehen lassen, welches sich mit Dimethylanilin oder mit dem aus Dimethylanilin durch Entmethylirung entstehenden Anilin bezw. Monomethylanilin zu Pentamethyl-Pararosanilinchlorhydrat:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot N{\overset{\diagup CH_3}{-H}} \\ -\underline{\quad\quad}\diagup\diagdown Cl \\ -Cl \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = HCl + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot N{\overset{\diagup CH_3}{-H}} \\ -\underline{\quad\quad}\diagup\diagdown Cl \\ -C_6H_4\cdot N{<}{}^{CH_3}_{CH_3} \\ -C_6H_4\cdot N{<}{}^{CH_3}_{CH_3} \end{array}\right.$$

zu Tetramethyl-Pararosanilinsalz:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot N{\overset{\diagup CH_3}{-H}} \\ -\underline{\quad\quad}\diagup\diagdown Cl \\ -Cl \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N{<}{}^{H}_{CH_3} = HCl + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot N{\overset{\diagup CH_3}{-H}} \\ -\underline{\quad\quad}\diagup\diagdown Cl \\ -C_6H_4\cdot N{<}{}^{H}_{CH_3} \\ -C_6H_4\cdot N{<}{}^{CH_3}_{CH_3} \end{array}\right.$$

und zu Trimethyl-Pararosanilinchlorhydrat:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot N{\overset{\diagup CH_3}{-H}} \\ -\underline{\quad\quad}\diagup\diagdown Cl \\ -Cl \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot NH_2 = HCl + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot N{\overset{\diagup CH_3}{-H}} \\ -\underline{\quad\quad}\diagup\diagdown Cl \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{array}\right.$$

vereinigen.

Geht die zuerst von L. Durand[1]) beobachtete Entmethylirung des Methylanilin während der Bildung des reaktionsfähigen Zwischenkörpers vor sich, so wird aus diesem — indem sich Chlormethyl statt Salzsäure anlagert — das Caro'sche Blau selbst entstehen:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot N{\overset{\diagup CH_3}{-H}} \\ -\underline{\quad\quad}\diagup\diagdown Cl \\ -Cl \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{array}\right. + CH_3Cl = HCl + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot N{\overset{\diagup CH_3}{-CH_3}} \\ -\underline{\quad\quad}\diagup\diagdown Cl \\ -Cl \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{array}\right.$$

und Veranlassung zur Hexamethyl-Pararosanilinchlorhydratbildung geben:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot N{\overset{\diagup CH_3}{-CH_3}} \\ -\underline{\quad\quad}\diagup\diagdown Cl \\ -Cl \\ -C_6H_4\cdot N{<}{}^{CH_3}_{CH_3} \end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = HCl + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot N{\overset{\diagup CH_3}{-CH_3}} \\ -\underline{\quad\quad}\diagup\diagdown Cl \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{array}\right.$$

---

[1]) Vergl. Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles par A. Wurtz. 1876. S. 86.

Für kleinere Verhältnisse haben zur fabrikatorischen Darstellung von Methylviolett das Chlorzinn und Chlorjod gedient, zur Fabrikation im grossen Massstabe nur das Kupferchlorid und Kupferchlorat bezw. solche Gemenge, welche diese Salze durch Wechselwirkung hervorgehen lassen.

Da man auf dem Wege der Dimethylanilindehydrirung nur Farbstoffgemische erhält, so ist es interessant, dass in neuerer Zeit das Pentamethyl-Pararosanilin durch Oxydation von Pentamethyl-Paraleukanilin gewonnen wurde, welch letzteres man nach Hemilian's Manier durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Monomethylanilin darstellt.

1. Zinnchloridverfahren.

Geschichtliches.[1])

Das Methylviolett wurde im Juli des Jahres 1861 von dem Elsässer Karl Lauth[2]) entdeckt. Er erhielt es, als er Dimethylanilin der Einwirkung solcher Dehydrirmittel unterwarf, welche technisches Anilinöl in Rosanilin überführen. Trotz Schönheit und Lebhaftigkeit der Nuance fand der neue Farbstoff keinen Anklang, da seine Lichtbeständigkeit gegenüber den damals bekannten Violett zu gering erachtet wurde. Dieser Umstand, sowie die Thatsache, dass die Konstitution des Rosanilins und seiner Abkömmlinge noch in Dunkel gehüllt war, mag Lauth bewogen haben, die Resultate seiner von rein technischem Gesichtspunkte aus unternommenen Versuche nicht weiter zu verfolgen. Die Untersuchungen A. W. Hofmann's über das Rosanilin und Rosanilinblau, nach welchen letzteres als Phenylsubstitutionsprodukt des ersteren aufgefasst werden musste, führten diesen Forscher zur Entdeckung der glanzreichen und farbprächtigen Alkylsubstitutionsprodukte des Rosanilins. Angesichts des Aufblühens des durch diese Erfindung entstandenen Industriezweiges konnte es nicht fehlen, dass auch die früheren Versuche von Lauth erhöhtes Interesse gewannen und fortgesetzt wurden. Solange man jedoch das Methylanilin mit Hülfe von Jodmethyl — welches auch zur industriellen Methylirung des Rosanilins diente — darstellte, besassen diese Bestrebungen nur eine geringe Aussicht auf Erfolg, obwohl in dem stetigen Steigen der Jodpreise, sowie in der Hoffnung die Arsensäure aus der Herstellung dieser Farbstoffe zu verbannen, eine mächtige Incitative lag, diese Richtung weiter zu verfolgen. Die Verhältnisse nahmen aber alsbald eine andere Wendung, als es gelungen war, ohne Mithülfe des Jodmethyls Methylanilin zu erzeugen. Die fabrikmässige Bereitung dieses Alkaloids verdankt man dem verdienstvollen Bardy[3]), damals Chemiker im Etablissement von Poirrier und Chappat zu Paris. Ohne im Princip der Methode eine wesentliche Aenderung einzuführen, substituirte Bardy einfach das Chlorid des Methyls dem bis dahin gebrauchten Jodid, allein auf einer älteren Angabe von Berthelot[4]) fussend, liess er die Chlorverbindung, die man schon ihrer Flüchtigkeit wegen bisher nicht hatte in Anwendung bringen können, in Gegenwart der zu methylirenden Base sich bilden, indem er eine Mischung von salzsaurem Anilin und Holzgeist in mächtigen Autoklaven einer Temperatur von 280—300° preisgab. Aus dem gefahrvoll errungenen Alkaloid hat Bardy das Violett mit Hülfe von Zinntetrachlorid dargestellt, ein Agens, welches ja bei der

---

[1]) Vergl. A. W. Hofmann: Ber. deutsch. chem. Ges. 1873. B. 6. S. 354.
[2]) Monit. scientif. 1861. S. 336 u. 1866. S. 1082.
[3]) Bull. soc. chim. Paris. B. 6. S. 502.
[4]) Ann. chim. phys. B. 33. S. 63.

Fuchsinbereitung bereits mit so grossem Erfolge angewendet worden war und nun zum zweiten Male zur fabrikmässigen Gewinnung einer Farbsubstanz Verwendung fand.

Fabrikation.

In einen Destillirapparat bringt man 1 Th. Methylanilin, dem man nach und nach 5—6 Th. wasserfreies Chlorzinn unter Umrühren einverleibt. Nach dem Vermischen der Ingredienzien erwärmt man auf 100°. Die Masse verdickt sich dann nach einiger Zeit und wird erkalten gelassen.

Behufs Entfernung von Dimethylanilin und Zinn wird mit verdünnter Natronlauge gekocht. Der Farbstoff scheidet sich dann ab, das Zinn geht in Lösung und das Methylanilin destillirt man im Dampfstrom ab.

Nach dem Auflösen der Base in verdünnter Salzsäure und Abdampfen des Filtrats zur Trockene erhält man das Violett als grünglänzende Masse.

2. Chlorjodverfahren.

Geschichtliches.

Ausser mit Chlorzinn hat Bardy das Violett mit Chlorjod bereitet. Nach dem Patente von Poirrier und Chappat[1]) erhält man die Farbsubstanz entweder durch Behandlung des Methylanilin mit einer wässerigen Lösung von Chlorjod oder mit einem Chlorjod erzeugenden Ingredienzgemisch, beispielsweise durch Erwärmen von 100 Th. Dimethylanilin mit einem Gemisch von 20 Th. Jod und 20 Th. Kaliumchlorat. Diese Methode der Violettfabrikation hat A. Wurtz[2]) geschildert.

Fabrikation.

In einen im Wasserbade sitzenden emaillirten Kessel von 250 l Inhalt kommen 50 k Methylanilin. Dazu schüttet man unter Umrühren eine Mischung von 40 k chlorsaurem Kali und 10 k Jod allmählich zu. Dann erhitzt man auf 80—100° und unterhält diese Temperatur so lange, bis eine harte grün glänzende Masse entstanden ist.

Zur Entziehung des Jods wird die Reaktionsmasse mit verdünnter Natronlauge behandelt. Ueberschüssig zugesetztes Kaliumchlorat und das Jodkalium gehen dann in Lösung und das Violett scheidet sich als Base ab. Man trennt vom Violett, wäscht mit frischem Wasser und löst in verdünnter Salzsäure auf. Aus dem Filtrate kann der Farbstoff mit Salzwasser ausgefällt werden. Nach dem Decantiren von der überstehenden Salzlösung trocknet man das grün glänzende Harz.

3. Kupferchloridverfahren.

Geschichtliches.

Wie gross auch die Entdeckung Bardy's von technischem Standpunkte aus sein mag, so war die Aufgabe doch nur halb gelöst und es gebührt dem Entdecker des Farbstoffs das Verdienst, eine rationelle Violettgewinnungsmethode ausgearbeitet zu haben. Lauth[3]) hat zahlreiche Versuche ausgeführt, um eine solche ausfindig zu machen. Als er salzsaures Methylanilin mit Sand mischte und das mit grosser Oberfläche dem Sauerstoff der Luft dargebotene Salz auf 100—120° erhitzte, be-

---

[1]) Franz. Pat. Nr. 71,970 v. 16. Juni 1866 u. Bull. soc. chim. Paris. B. 6. S. 503.

[2]) Progrès de l'industrie des matières colorantes par A. Wurtz. 1876. S. 78.

[3]) Bull. soc. chim. Paris. B. 7. S. 363 u. J. B. 1876. S. 961.

obachtete er die Bildung von Violett ebensowohl, wie beim Erhitzen von Methylanilin mit Kupfervitriol auf dieselbe Temperatur. Diese Erfahrungen mögen Lauth bewogen haben, die beiden Violettbildungsmethoden zu combiniren. Indem er salzsaures Dimethylanilin mit Kupfernitrat mengte, entstand Dimethylanilinnitrat und Kupferchlorid, ein Violettbildungsmittel, dessen sich Caro und Dale [1]) im Jahre 1860 mit Erfolg zur Umwandlung aromatischer Basen in Farbstoff bedient hatten. In der That sieht man auch Lauth bei diesem Mittel stehen bleiben, welches er in Form einer aus Kupfernitrat und Kochsalz bestehenden Mischung auf das mit Sand verdünnte Dimethylanilin wirken lässt. Später hat Wurtz [2]) die ins Grosse übertragene Lauth'sche Arbeitsweise ausführlich beschrieben. Nach ihm wurde in der Farbenfabrik von Poirrier und Chappat, in welcher das Verfahren eingeführt worden war, wie folgt gearbeitet.

Auf einen für Flüssigkeiten undurchlässigen Boden schüttet man 200 k Sand, bringt im Haufen eine kraterförmige Vertiefung an und füllt solche mit 6 k Kupfervitriol und 4 k Kochsalz aus. Darauf übergiesst man das Ganze mit 2 k Salpetersäure und 20 k Dimethylanilin. Die Oxydation der Base beginnt sofort und steigert sich während des Umschaufelns der Masse. Sobald diese eine gleichförmige, schwärzliche Farbe angenommen hat, wird sie in, auf Kupferbleche gestellte, viereckige Holzrahmen eingepresst. Man erhält so Brode, welche in einer Trockenstube 24 St. lang auf 40° erhitzt werden. Nach Verlauf dieser Zeit haben die Brode eine gleichförmige, glänzende, grüne Broncefarbe angenommen.

Da der erzeugte Farbstoff in Form einer in Wasser unlöslichen Kupferverbindung vorliegt, so handelt es sich in erster Linie darum, Kupfer und Farbsubstanz zu trennen und letztere in auflösliche Gestalt zu bringen. Zu dem Zwecke werden die harten Brocken in einer Mühle gemahlen. Das Pulver bringt man in einen Holzbottich, welcher eine Auflösung von so viel Schwefelnatrium enthält, als der Menge des in Reaktion gebrachten Kupfersalzes entspricht. Es bildet sich dann Schwefelkupfer und freie Violettbase, die sich in fein vertheiltem Zustande ausscheidet. In Lösung bleiben Kochsalz und ein geringer Schwefelleberüberschuss. Man filtrirt, gibt den aus Sand, Kupfersulfid und Violettbase bestehenden Filterrückstand in die Kufe zurück, schwemmt ihn dort zweimal mit kaltem Wasser auf und trennt durch Decantiren. Das in der Bütte verbleibende Depot behandelt man mit 1000—1200 l kochendem Wasser und 5—6 k Salzsäure. Das Violett geht hiebei als Chlorhydrat in Lösung, Sand und Schwefelkupfer bleiben ungelöst. Man filtrirt durch Wolltücher, kocht den Filterrückstand nochmals mit wenig saurem Wasser auf und fällt die vereinigten Filtrate mit 25 k Kochsalz. Das Violett scheidet sich ab und sammelt sich am Boden des Fällgefässes. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit ablaufen gelassen, die zurückbleibende weiche Farbe trocknet man in Pfannen.

Lange Zeit stellten Poirrier und Chappat allein mit Erfolg das Methylviolett dar, wahrscheinlich weil man sich als Ausgangsmaterial eines sehr reinen Anilins bediente und deshalb ein Methylanilin erhielt, welches frei von höheren Homologen war. Allein selbst, wenn man von reinem Anilin ausgeht, kann man event. doch ein Methylanilin bekommen, welches höhere Homologe einschliesst, da diese — wie Hofmann und Martius [3]) zeigten — leicht durch molekulare Umlagerung entstehen,

---

[1]) Zeitschrift f. Chem. 1881. S. 156. Engl. Pat. v. 26. Mai 1860.

[2]) Progrès de l'industrie des matières colorantes par A. Wurtz. 1876. S. 82.

[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1872. B. 5. S. 720.

wenn das Chlorhydrat des Dimethylanilins bei Gegenwart von überschüssigem Methylalkohol erhitzt wird. A. W. Hofmann[1]) theilte im Jahre 1873 die Zusammensetzung des Methylvioletts mit und bei diesem Anlass sprach er auch die Identität des durch Einwirkung von Jodmethyl auf Rosanilin gewonnenen Produktes mit dem durch Dimethylanilindehydrirung erhaltenen Farbstoffe aus. Waren — wie Hofmann annahm — die beiden Farbstoffe identisch, so konnte man auch erwarten, dass ein Gemenge von Dimethylanilin und Dimethyl-Paratoluidin sich besser zur Violettbereitung eigne, als reines Dimethylanilin. Aber Hofmann bestätigte die von Lauth[2]) ausgesprochene Ansicht, dass man die Bildung höherer Homologen bei der Methylanilinbereitung vermeiden müsse und dass die reine Base allein eine befriedigende Ausbeute an Violett gebe. Von grossem Interesse war es seiner Zeit, als E. Nölting, P. Monnet und F. Reverdin[3]) diejenigen Basen, welche begleitend im Handelsmethylanilin auftreten konnten, in reinem Zustande darstellten und einzeln nach der Lauth'schen Manier auf Farbstoff zu verarbeiten suchten. Wie zu erwarten stand, wurde aus den beiden methylirten p-Toluidinen kein Violett erhalten, dagegen bekamen die genannten Chemiker aus monomethylirtem Anilin o- und m-Toluidin rothviolett färbende Produkte und aus den entsprechenden dimethylirten Alkaloiden mehr blauviolette Präparate, alle Farbstoffe wären aber rother, als das aus reinem Dimethylanilin entstehende Produkt und stets war die Ausbeute gering. Im grossen und ganzen bestätigten diese Versuche die Erfahrungen der Praxis, dass nur reines Dimethylanilin zur Darstellung von Violett passend sei. Auch später behielt man die Lauth'sche Dehydrirmethode bei, änderte aber die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Mischung behufs Erzielung besserer Ausbeuten nicht unwesentlich ab. So verwendeten Bindschedler und Busch[4]) an Stelle des Kupfernitrates den billigeren Kupfervitriol, statt der Salpetersäure nahmen sie die Essigsäure und den lästigen Sand ersetzten die Genannten zunächst grösstentheils, dann ganz durch Kochsalz. Um den Farbstoff darzustellen, lösen Bindschedler und Busch 40 k Kupfervitriol in der nöthigen Menge heissem Wasser auf, begiessen mit der Lösung eine Mischung von 100 k feinem Sand und 200 k Kochsalz und incorporiren dem Gemenge eine Mischung von 100 k Dimethylanilin und 40 k 50 % Essigsäure. Die 10 St. auf etwa 60° in einer Trockenstube erwärmten Brode werden in einem mit Rührwerk ausgestatteten Kessel mit 4000 l Wasser entsalzt und der Farbstoff filtrirt. Der Filterrückstand wird nass gemahlen, in 3000 l Wasser aufgeschwemmt und mit Schwefelwasserstoffgas entkupfert. Der übrige Theil der Geschäfte wurde in der vorher beschriebenen Weise ausgeführt.

Später hat man die aus 200 k Salz und 100 k Sand zusammengesetzte Mischung durch 1200 k gemahlenes Kochsalz ersetzt, arbeitete aber in allen übrigen Theilen wie früher. In dieser Weise stellte man das Methylviolett, das in manchen Fällen durch Wiederauflösen in Wasser und Ausfällen des Filtrates in raffinirtem Zustande erhalten wurde, Ende der siebenziger und Anfangs der achtziger Jahre dar.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1873. B. 6. S. 352.

[2]) Monit. scientif. 1867. S. 363 u. S. 423.

[3]) Bull. soc. chim. Paris. 1878. S. 148 u. S. 116; Ber. deutsch. chem. Ges. 1878. B. 11. S. 2278.

Dingl. polyt. Journ. B. 230. S. 245.

[4]) Vergl. A. Kopp et Ch. Girard: Dictionn. chim. Wurtz, Suppl. I. S. 158 u. Richard Meyer: Handbuch der chem. Technologie v. Bolley. B. 5. S. 661.

Nach dieser in Bezug auf Durchmischen viel zu wünschen übrig lassenden Oxydirmethode konnte selbst mit Ingredienzmischungen, die beim Arbeiten im Kleinen sehr gute Ausbeuten ergaben, im Grossen eine höhere Ausbeute nicht erhalten werden. Nach dem Durchmengen mit den Handschaufeln zog sich, selbst wenn gut gemischt worden war, nach kurzer Zeit ein Theil des Methylanilins in die untersten Schichten der Brode, die Masse entmischte sich also wieder. Auch war der Verlust, der durch Verdunstung von Methylanilin in der gut ventilirten Heizkammer verursacht wurde, kein unerheblicher. Man begegnete in der Folge diesen Verlustquellen durch Vornahme der Oxydation in einem mit Rührwerk versehenen Cylinder [1]), dessen Mantel durch Füllung mit Dampf oder Kaltwasser die Regelung der Temperatur der Reaktionsmasse gestattete und dessen der Zähigkeit der Mischung angepasstes eisernes Rührwerk eine vollkommene Mischung der Materialien im abgeschlossenen, die Verdunstung hindernden Raume erlaubte. Diese mechanische Arbeitsweise wurde gegen das Jahr 1882 im Betriebe eingeführt. Man beschickte die eisernen Rührtrommeln mit je 20 k Dimethylanilin, 7,5 k 50 % Essigsäure, 6 k Kupferchlorid und 200 k Kochsalz und erwärmte den Inhalt auf 45—60°. Fünf solcher Trommelinhalte, also 100 k Methylanilin, gaben 69—70 k Violett. Bedeutend bessere Resultate wurden erhalten, als man an Stelle der Essigsäure die Karbolsäure verwendete.

Fabrikation. [2])

Die Fabrikation von Violett umfasst folgende Operationen:

1. die Darstellung der Violettschmelze (Oxydation);
2. die Zersetzung des Kupferviolett mit Kalkmilch und die Trennung von den wasserlöslichen Salzen (Entsalzung);
3. die Trennung der Violettbase von Kupferhydrat mit Schwefelwasserstoff (Schweflung);
4. die Trennung des Farbstoffs vom Schwefelkupfer mit Salzsäure (Löslichmachen);
5. die Gewinnung des Rohviolett (Aussalzen);
6. die Reinigung des Violett (Umkochen);
7. die Fertigstellung des Farbstoffs bezw. Umwandlung in die geeignete Handelsform.

I. Die Oxydation. [3])

Bei einer Tagesproduktion von 85 k Violett benöthigt man zur Ausführung der Violettschmelze fünf Mischtrommeln [4]) A_1—A_5, welche mit der Dampfleitung durch die Abzweigungen c_1—c_5 und mit der Wasserleitung durch die Zweigröhren b_1—b_5 in Verbindung gebracht werden können.

In jede Trommel kommen 175 k getrocknetes und fein gemahlenes Kochsalz, das durch das Arbeitsloch a mittels einer Schaufel eingeschüttet wird. Dann setzt man das Rührwerk in Gang und mischt dem in Bewegung gehaltenen Salzpulver 10 k gemahlenen und gesiebten Kupfervitriol zu. Der Kühl- und Wärmemantel wird nun aus der Leitung b mit kaltem Wasser angefüllt und letzteres mit dem Dampfrohr c zum Kochen gebracht. Sobald das Wasser siedet, stellt man den Dampf ab. Inzwischen hat man durch 5—10 Minuten langes Rühren eine innige

---

[1]) Vergl. Tafel III, Fig. 13.

[2]) Vergl. O. Mühlhäuser, Dingl. polyt. Journ. B. 264. S. 37.

[3]) Vergl. Tafel VIII.

[4]) Vergl. Tafel III, Fig. 13

Mischung von Salz und Vitriol erhalten, zu der man eine Lösung von 8 k Phenol in 2 l Wasser giesst. Die Flüssigkeit wird sogleich von der Salzmasse aufgesaugt und nach einem Zeitraum von 10 Minuten ist die Mischung homogen geworden. Nun fügt man 20 k Methylanilin hinzu.

Nachdem in dieser Weise alle fünf Trommeln beschickt worden sind, wird das Ingredienzgemisch durch 2—3 Minuten langes Erhitzen mit Dampf auf 55° gebracht. Dann schliesst man das Mannloch mit einem Deckel und lässt die Oxydation unter fortwährendem Umrühren und Einhalten einer Temperatur von 55—60° vor sich gehen. Nach ca. 2½ St., d. h. wenn die Masse nicht mehr dampft, hebt man die Deckel ab und arbeitet unter denselben Bedingungen, aber bei Luftzutritt noch weitere 5½ St. Nach Ablauf dieser Zeit, also nach etwa 8stündiger Reaktionsdauer, ist alles Methylanilin in Violett umgewandelt; die erst flüssige, dann klebrige Masse ist nunmehr zähe geworden und bleibt beim Anfassen nicht mehr am Finger haften, d. h. schmilzt nicht mehr bei Handwärme, was den Endpunkt der Reaktion anzeigt.

Die Temperatur wird am besten während der ganzen Dauer der Oxydation auf 55—60° gehalten. Man muss deshalb von Zeit zu Zeit eine zu hohe oder zu niedere Temperatur, welche die Masse leicht annimmt, durch Eintretenlassen von Dampf oder Wasser aufs richtige Mass zurückführen. Bei 8stündiger Einwirkungsdauer der angeführten Mengen wurden die Temperaturschwankungen eines Trommelinhaltes wie folgt beobachtet:

Temperatur der 10 Minuten lang durchgerührten Masse . .	36°
bei Beginn der 2. Stunde	58°
„ „ „ 3. „	59°
„ „ „ 4. „	56°
„ „ „ 5. „	55°
„ „ „ 6. „	52°
„ „ „ 7. „	57°
„ „ „ 8. „	55°

Ist die Einwirkung beendet, so kühlt man — um die Masse der Trommel leichter entnehmen zu können — von aussen ab, indem man Wasser in den Kühlmantel eintreten lässt. Die vorher noch weiche goldglänzende Schmelze wird dann zähe. Behufs Entleerung stellt man das Mischwerk ab und neigt die Trommel nun derart, dass das anfangs dem Boden abgewendete Mannloch diesem zugekehrt wird. Setzt man jetzt das Rührwerk in Gang, so fällt die Masse, durch ersteres ausgetrieben, in einen unterstellten Handkarren. So werden alle fünf Trommeln entleert. Die weiche Schmelze überführt man auf einen mit Steinfliessen belegten Boden und bringt sie dort durch Auflegen von Brettern und Aufstampfen in Kuchenform. Den grossen 10—12 cm dicken Flad lässt man über Nacht erkalten.

Am nächsten Morgen wird die erhärtete Masse in faustgrosse Stücke zerschlagen. Dieses Geschäft führt ein mit einem Hammer versehener Arbeiter aus. Die Theilung geht namentlich bei kühlem Wetter rasch vor sich. Für die Zersetzung des Kupferviolett bereitet man noch am selben Abend eine Kalkmilch aus 40 k gutem gebranntem Kalke und 200 l Wasser. Nach dem Ablöschen wird die Milch durch ein Sieb geseiht, welches unaufgeschlossene Kalksteine u. s. w. zurückhält.

II. Die Entsalzung.[1])

Zur Zersetzung des Kupferviolett durch Kalkmilch und zur Entfernung der in Wasser löslichen Salze dient ein mit Rührwerk versehener Kessel[2]) B. Das dem Kessel unterstellte Kastenfilter[3]) C ist zur Aufnahme des entsalzten Schlammes bestimmt, welcher durch β aufs Filter geleitet wird und dort den Farbstoff zurücklässt.

Soll das Kupferviolett zersetzt werden, so lässt man in den 6000 l haltenden Mischapparat 3000 l Wasser einfliessen. Dazu schöpft man unter Umrühren die aus 40 k Kalk bereitete Milch durchs Mannloch b ein. Zu der durch ein starkes eisernes Rührwerk in Bewegung und Gleichförmigkeit gehaltenen Kalkmilch trägt man die in Stückform gebrachte Violettmasse eimerweise, d. h. allmählich ein. Phenol und Salz gehen dann in Lösung, Violettbase, Kupferoxydhydrat und Gyps fallen aus. Nach mehrstündigem Durchrühren ist die Lösung des Kochsalzes und die Zersetzung des Kupfervioletts vollständig. Man erfährt das Ende der Operation am schnellsten und zweckmässigsten durch Befühlung des Kesselbodens mittels einer langen Stange. Begegnet dem Stabe am Boden ein Hinderniss in Form von grossen Stücken, so ist eben noch unangegriffene Violettkupfermasse vorhanden, wenn nicht, so ist die Lösung und Zersetzung als vollkommen betrachtbar und das Mischwerk kann abgestellt werden. Die Masse wird über Nacht der Ruhe überlassen. Es findet dann eine Scheidung in salzige Flüssigkeit und schlammigen Rückstand statt. Man kann daher beide den folgenden Tag leicht durch Decantiren trennen.

Am Kessel[4]) befinden sich zwei weite Hähne, von denen der eine α unmittelbar am Kessel — in einer vom Boden richtig gewählten, dem Verhältniss von Bodensatz und darüber stehender Salzlauge entsprechenden Entfernung — sitzt, so zwar, dass durch denselben nur Salzwasser, kein Schlamm auslaufen kann. Der zweite Hahn β ist auf einem Deckel angebracht, welcher ein dicht am Boden befindliches Mannloch abschliesst. Will man den Kessel entleeren und den Inhalt filtriren, so lässt man erst das Salzwasser durch Oeffnen des Hahnes α durch einen mit einem Wollfilter ausgeschlagenen Kasten C ablaufen. Ist dies geschehen, so setzt man das Rührwerk des Apparates in Gang und öffnet den unteren Hahn β, schliesslich, wenn demselben nur noch wenig Schlamm entläuft, das Mannloch. Durch Einspritzen von kaltem Wasser in den Kessel wird derselbe ausgewaschen und so die letzte Menge Rückstand ausgespült. Nach dem Abtropfen des Niederschlags, das man durch öfteres Aufrühren desselben beschleunigt, wird der Schlamm in den mit 3000 l Wasser angefüllten Kessel B zurückgebracht, einige Zeit durchgerührt, absitzen gelassen und decantirt. Man bringt den Rückstand nochmals auf ein Volum von 3000 l, mischt und decantirt wieder. Den vollständig aufs Filter C geschafften Rückstand lässt man über Nacht abtropfen.

III. Die Schweflung.

Die Ueberführung des der Violettbase beigemischten Kupferoxydhydrates in Schwefelkupfer wird in dem Rührapparat[5]) D vorgenommen. Dieser Kessel bildet das

---

[1]) Vergl. Tafel VIII.
[2]) Tafel IV, Fig. 20.
[3]) Tafel I, Fig. 5.
[4]) Tafel IV, Fig. 20.
[5]) Tafel IV, Fig. 20.

Gegenstück zu B und steht mit dem Schwefelwasserstoffentwickler[1]) F in Verbindung, aus welchem das zuerst im Waschkessel[2]) E gereinigte Gas nach D geleitet wird. Zur Aufnahme der mit Schwefelwasserstoff behandelten Masse dient das Kastenfilter[3]) G.

Behufs Schweflung bringt man den sich in C befindlichen schwarzen, feinkörnigen Filterrückstand in den Schweflungskessel D, den man vorher mit 3000 l Wasser angefüllt hat. Man schliesst den Kessel, hält das Rührwerk im Gang und leitet den in E mit Wasser gewaschenen und in F aus Sodaschlamm und Salzsäure bereiteten Schwefelwasserstoff in den Kessel D ein. Nach etwa 3stündigem Einleiten ist die Masse fertig geschwefelt, alles Kupfer in Schwefelkupfer verwandelt, eine nachherige Trennung der in Salzsäure löslichen Violettbase von dem in Salzsäure unlöslichen Schwefelkupfer möglich.

Eine der Suspension entnommene und nach heftigem Durchschütteln in der Reagirröhre noch nach Schwefelwasserstoff riechende Probe zeigt den Endpunkt der Schweflung an. Man öffnet, wenn dies der Fall ist, das Mannloch α des Kessels, stellt das Rührwerk ab und überlässt den Kesselinhalt einige Zeit der Ruhe. Dann wird decantirt und durch ein dem Kessel vorgelegtes Wollfilter G filtrirt. Ein goldglänzender feiner Schlamm, aus Schwefelkupfer und Violettbase bestehend, bleibt darauf liegen. Der Rückstand wird über Nacht abtropfen gelassen.

IV. Das Löslichmachen.

Zur Extraktion des Farbstoffs dient der mit Rührwerk versehene Kochkessel[4]) H. Die mit dem Kocher in Verbindung stehende Filterpresse[5]) J gestattet die Trennung des mittels Salzsäure in Lösung gebrachten Farbstoffs von harzigen Begleitern und vom Schwefelkupfer. Die der Filterpresse vorgelegten Eisenkufen K_1, K_2, K_3 und K_4 dienen zum Aufsammeln der Violettbrühe und zum Vermischen derselben mit Salzwasser, behufs Ausfällung der Farbe.

Ehe man den sich auf dem Filter G befindlichen Farbstoff in den Kochapparat H bringt, wird derselbe mit 2500 l Wasser angefüllt. Dazu rührt man den geschwefelten Rückstand ein und versetzt mit 50 k Salzsäure von 1,18 spez. Gew. Man erhitzt alsdann zum Sieden mittels des aus h einströmenden Dampfes und kocht etwa 10 Minuten lang. Der grösste Theil des Violett geht in Lösung. Man lässt absitzen und filtrirt durch die Filterpresse J in den eisernen Kasten K ab. Ein weiteres Bad, welches man dem im Kocher H zurückbleibenden Rückstand unter Zusatz von 10 k Salzsäure gibt, entziehen diesem vollends sämmtlichen brauchbaren Farbstoff. Ob sich noch ein weiterer Auszug lohnt, zeigt die mehr oder weniger stark gefärbte Brühe des zuletzt gemachten Bades. Ist diese noch kräftig, so macht man noch einen Auszug, wenn nicht, so unterlässt man eine weitere Extraktion. Den im Kessel und in der Presse verbleibenden Rückstand gibt man verloren.

V. Das Aussalzen.

Zum vereinten Filtrate lässt man unter Umrühren eine gesättigte und vorher filtrirte 25 % Kochsalzlösung einfliessen, wodurch das Violett ausfällt. Man fügt

[1]) Tafel IV, Fig. 16.
[2]) Tafel V, Fig. 22.
[3]) Tafel I, Fig. 5.
[4]) Tafel II, Fig. 7.
[5]) Tafel II, Fig. 12.

so viel Salzlösung zu, bis ein in die Farbe getauchter Streifen Filtrirpapier nicht mehr gefärbt erscheint, also kein Farbstoff mehr in Lösung ist. Das Violett fällt zu Boden und fliesst in der noch warmen Salzlösung zusammen, am Boden des Kastens ein zähes cantharidenglänzendes Harz bildend.

Die in der Wanne K_1 über dem Violett stehende noch warme Mutterlauge wird durch Oeffnen eines wenig über der Oberfläche des Violettharzes, an der Aussenwand angebrachten Hahnes k durch das Filter L wegfliessen gelassen. Der letzte Rest der Flüssigkeit wird vom Violett entfernt, indem man vom Innern der Wanne aus, einen Trichter in die Ausflussöffnung k steckt und das Salzwasser mit einem Schöpfgefäss in den in den Hahn gesteckten Trichter einschüttet. Da die Wanne geneigt aufgestellt ist, das Wasser also nach dem unten befindlichen Hahne k läuft, so kann diese Operation sehr rasch von einem in die Wanne gestiegenen Arbeiter beendet werden. Nach der Trennung von der Flüssigkeit schöpft man das Rohviolett in Blecheimer und schafft es in die mit Wasser angefüllte Reinbütte M, in welcher es umgelöst wird. Die letzten Mengen des der Wanne anhaftenden Violett werden mit einem metallenen Schäufelchen vom Boden abgekratzt. Da die Nieten im gewölbten Wannenboden versenkt sind, so gelingt die Ablösung des Farbstoffs ohne Schwierigkeit.

VI. Das Umkochen.

Das zum Reinigen des Rohviolett dienende Apparatensystem besteht aus dem auf einem Podium stehenden Holzbottich M und den unterstellten Eisenkasten N_1 und N_2, welche zur Aufnahme der filtrirten Farbbrühe und zum Niederschlagen des Farbstoffs dienen.

Zum Zwecke der Reinigung hat man in der Bütte M 2000 l Wasser zum Kochen gebracht. Zum siedenden Wasser gibt man das Rohviolett unter Umrühren zu. Der Farbstoff löst sich in kurzer Zeit auf, harzige Antheile bleiben ungelöst im Wasser zurück. Man lässt absitzen und filtrirt mittels eines Hebers die blaue Flüssigkeit durch zwei Doppelfilter in eine der untenstehenden Wannen N ab. Den in der Bütte zurückbleibenden farbstoffreichen Rückstand behandelt man nochmals mit kochendem Wasser, dessen Menge der Quantität Rückstand entspricht. Der zweite Auszug enthält nur reinen Farbstoff, dem ersten ist immer etwas Salz beigemengt, er ist daher auch weniger stark wie der zweite.

Den nunmehr bleibenden Rückstand stellt man bei Seite und kocht solchen bei Gelegenheit zusammen mit mehreren anderen Posten nochmals aus. Man verarbeitet gewöhnlich 12—15 solcher Rückstände, was dann noch unlöslich zurückbleibt, wirft man auf die Halde.

Die vereinten Filtrate salzt man mit Kochsalzwasser aus. Dann lässt man abruhen.

Das noch warme und am Boden als harzige Masse befindliche Reinviolett wird genau in derselben Weise wie das Rohviolett vom Salzwasser getrennt, aus der Wanne N herausgenommen und in die kupferne Trockenpfanne [1]) P gebracht.

VII. Die Fertigstellung.

Durch Einleiten von Dampf in den äusseren Kessel von P bringt man die goldglänzende Masse unter schwacher Dampfzufuhr zum Schmelzen. Um keine allzu

[1]) Tafel II, Fig. 11.

starke Hitze in der Violettmasse hervorzubringen, stellt man das Dampfventil des Heizapparates auf 1 1/2 Atm. ein.

Das Vortrocknen geschieht unter fortwährendem Umrühren der Masse mittels eines Holzrührers. Nach etwa 6stündigem Erhitzen beginnt das Harz an dem aus der Masse gezogenen Rührer kleben zu bleiben und auf der Oberfläche eine runzelige Haut zu ziehen, was das Ende des Vortrocknens bedeutet. Man hört daher mit dem Erhitzen auf und bringt das Violett mit einem kupfernen Schöpfer auf Zinkbleche, um es dort erkalten zu lassen.

Den folgenden Tag wird das Violett, am einfachsten über der vorher benutzten und erkalteten Trockenpfanne, mit dem Holzhammer aus den Blechen geschlagen und der an den Blechen angebackene Antheil mit einem zur Hackenform gekrümmten Stück Bandeisen abgekratzt.

Die Violettstücke werden alsdann im Kollergange[1]) gemahlen. Das aus der Mühle kommende moosgrüne Pulver wird auf ungefähr 40 Trockenbleche zu je 0,35 qm, also auf einer Fläche von etwa 15 qm vertheilt und die Bleche in den durch eine Dampfheizung auf 60° erwärmten Trockenraum gebracht. Das Trocknen bei der angegebenen Temperatur dauert ca. zwei Tage.

Der der Trockenstube entnommene Farbstoff wird auf den Metallblechen an einem kühlen aber trockenen Orte erkalten gelassen und zum zweiten Male gepulvert. Die Ausbeute an Mahlgut beträgt 85—87 k.

Nach dem Einstellen auf eine Musterprobe, d. h. durch Vermischen des Methylviolett mit einer entsprechenden Menge Benzylviolett wird dasselbe als „Methylviolett 3 B“ marktfähig. Durch Zusatz von mehr Benzylviolett kann das Violett 3 B in 4 und 5 B umgemischt werden.

4. Kupferchloratverfahren.

Geschichtliches.

Das ausgezeichnete Schwarz, welches aus Anilin durch Einwirkung von Kupferchlorat erhalten wird, legte die Idee nahe, diese Art der Oxydation auf das Dimethylanilin auszudehnen. In der That haben L. Durand und Ch. Girard[2]) ein Verfahren angegeben, um aus Dimethylanilin und Kupferchlorat — das sie in Form einer Mischung von Kupfervitriol mit Kaliumchlorat anwenden — einen violetten Farbstoff darzustellen. Die genannten Techniker erhielten das Kupferviolett durch mehrstündiges Erhitzen eines Gemenges von

10	Th.	Dimethylanilin,
2	„	Kupfervitriol
1	„	Kaliumchlorat und
100	„	Sand

auf 50—60°.

Diese Arbeitsweise hat im Laufe der Zeit ähnliche Modificationen erlitten, wie das denselben Zweck verfolgende Lauth'sche Kupferchloridverfahren. So hat man in erster Linie den Sand durch Kochsalz ersetzt und aus der Mischung Brode geformt, die man genau so weiter verarbeitete, wie beim Kupferchloridverfahren mitgetheilt wurde. Sehr gute Resultate wurden erhalten, als die Gemenge statt in der Trockenkammer in Mischtrommeln erwärmt wurden. Diese Violettdarstellungs-

[1]) Tafel IV, Fig. 14.

[2]) Progrès de l'industrie des matières colorantes p. Wurtz. 1876. S. 85.

methode hat vor der anderen den Vorzug, dass man das bei der Entsalzung abfallende Salzwasser zum Ausfällen von Rohviolett benutzen kann und nicht wie beim mit Phenol und Kupferchlorid bereiteten Farbstoffe verloren gehen lassen muss.

Das Verfahren war Anfangs der achtziger Jahre in mehreren deutschen Werken in Ausübung. Derjenige Theil der Geschäfte, der sich von dem früher beschriebenen unterscheidet, soll hier besprochen werden.

Fabrikation.[1]

Die Apparate, die bei der genannten Arbeitsweise benöthigt werden, sind dieselben wie beim Kupferchloridverfahren.

Behufs Oxydation wird jede Mischtrommel[2]) zuerst mit 200 k Kochsalz und 3 k chlorsaurem Kali beschickt. Beide Salze werden in feinem und trockenem Zustande angewendet. Nach 10 Minuten langem Mischen gibt man 20 k Dimethylanilin zur Salzmischung ein und lässt nun wieder 10 Minuten lang rühren. Inzwischen hat man das Wasser im Wärmemantel durch Dampf zum Kochen gebracht und nach Erreichung der Siedhitze den Dampf abgestellt. Die ölige Salzmasse nimmt dadurch eine Temperatur von etwa 30⁰ an, die aber nach Zusatz einer Lösung von 6 k Kupferchlorid in etwa 5 l heissem Wasser rasch auf 50⁰ steigt. Durch weitere Dampfzufuhr bringt man die Temperatur der Reaktionsmasse auf 55—60⁰ und erhält dieselbe während 4 St. Die Temperaturschwankungen, welche der Inhalt einer Trommel während der Dauer einer Oxydation erleiden kann, sind aus folgenden Notirungen zu entnehmen:

9 Uhr		55⁰
9 „	20 Minuten	60⁰
10 „		60⁰
11 „		58⁰
12 „		58⁰
1 „		61⁰
2 „		45⁰
2 „	20 Minuten	44⁰

Die Masse ist bei Beginn der Oxydation dünnflüssig, später teigig, im weiteren Verlaufe wird sie sandig, indem sich das Violett allmählich vom Salze abzulösen beginnt, was den Endpunkt der Oxydation anzeigt.

Im Anfang der Einwirkung, solange die Masse dünnflüssig ist, wird sie von den messerartigen Armen der sich drehenden Rührwelle gleichmässig durchrührt. später findet die Mengung mehr durch Kneten statt, indem die teigige Masse theilweise von den Rührarmen in die Höhe gehoben und dann beim Herabgange, den unten liegenden Antheilen eingeknetet wird. Gegen das Ende, wenn Scheidung der Masse in Salz und Violettknollen stattgefunden hat, durchschneiden die Messer nur noch die Masse und dann kann auch die Entleerung der Trommel erfolgen. Die Oxydation ist beendet.

Die weitere Verarbeitung, die Entsalzung, Schweflung, die Gewinnung von Roh- und Rein-Violett, sowie die endliche Fertigstellung des Farbstoffs wird in derselben Weise ausgeführt, wie oben beschrieben wurde.

Aus 100 k Methylanilin gewinnt man im Mittel 75 k Violett.

---

[1]) Vergl. O. Mühlhäuser, Dingl. polyt. Journ. B. 264. S. 49.

[2]) Tafel III, Fig. 13.

5. **Chloranilverfahren.**

Ein Verfahren, welches wahrscheinlich nur versuchsweise zur fabrikmässigen Bereitung von Violett gedient hat, ist der von Philipp Greiff[1]) entdeckte Chloranilprozess. Während einiger Zeit hielt man das mit Chloranil aus Dimethylanilin hervorgehende Violett für einen einer besonderen Körperklasse angehörenden Farbstoff und man wurde in diesem Glauben durch die ersten Veröffentlichungen[2]) von Wichelhaus bestärkt. Spätere Untersuchungen[3]) dieses Chemikers zeigten aber, dass ein wesentlicher Bestandtheil des Farbstoffgemisches das Hexamethyl-Pararosanilin ist. Seitdem hält man mit Recht das „Chloranilviolett" für ein hauptsächlich aus Penta- und Hexamethyl-Pararosanilinchlorhydrat bestehendes Gemenge.

Das Greiff'sche Verfahren wurde der Aktiengesellschaft Meister, Lucius und Brüning[4]) patentirt. Nach den beiden Patentschriften dieser Firma erhält man den Farbstoff durch allmähliches Mischen von 2 Th. Dimethylanilin mit 1 Th. Chloranil und längerem Erhitzen auf 60—70°. Es resultirt so unter Entwicklung von Salzsäure eine kupferglänzende Masse, aus welcher man den Farbstoff wie folgt gewinnt.

Man kocht die Masse mit verdünnter Natronlauge, mischt die abgeschiedene Base mit Wasser, löst sie in der nöthigen Menge Salzsäure und Wasser auf, filtrirt und fällt den Farbstoff mit Kochsalz.

Die Reinigung des Rohfarbstoffs geschieht durch Umlösen.

6. **Benzhydrolverfahren.**

Nach einem Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik[5]) erhält man das reine Pentamethyl-Pararosanilinchlorhydrat durch Oxydation einer Leukobase, die man durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Monomethylanilin gewinnt.

Verfahren.

5 k Tetramethyldiamidobenzhydrol werden in 3,5 k Salzsäure vom spez. Gew. 1,18 und 10 l Wasser gelöst, mit einer Lösung von 2 k Monomethylanilin in 2,5 k Salzsäure von 1,18 spez. Gew. und 10 l Wasser gemischt und 4—5 St. auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird mit Natronlauge übersättigt, das unverbrauchte Methylanilin im Dampfstrom wegdestillirt, die Leukobase abfiltrirt und gewaschen.

Nach der beim Malachitgrün geschilderten Manier oxydirt, gibt das Pentamethyl-Paraleukanilin direkt das Violett 3 B.

Pentamethyl-Pararosanilindisulfosäure.

(Säureviolett.)

Wird Pentamethyl-Pararosanilin unter geeigneten Verhältnissen mit Pyroschwefelsäure zusammengebracht, so entsteht wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichung die Disulfosäure des Pentamethyl-Triamidotriphenylkarbinols:

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1878. B. 12. S. 1610.
[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1881. B. 15. S. 1952.
[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1883. B. 17. S. 2005.
[4]) Deutsch. Pat. Nr. 8251 v. 24. Juni 1879 u. Zusatz Nr. 11,811 v. 12. Nov. 1879.
[5]) Deutsch. Pat. Nr. 27,032 v. 23. Okt. 1883.

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4\cdot N{<}^{CH_3}_{H} \\ -OH \end{cases} + 2S_2O_7H_2 = 2SO_4H_2 + C\begin{cases} -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_3{<}^{N(CH_3)_2}_{SO_3H} \\ -C_6H_3{<}\begin{matrix} SO_2 \searrow \\ \quad O \\ N{-}H \swarrow \\ \quad \searrow CH_3 \end{matrix} \\ -____/ \end{cases}$$

Diese Sulfosäure dürfte einen Hauptbestandtheil des aus Methylviolett dargestellten Säurevioletts ausmachen. Das technische Präparat zeigt ein ähnliches Verhalten wie das Säurefuchsin. Wie jenes gestattet das Säureviolett die Anwendung saurer Beizen. Entdeckt wurde der Farbstoff im Jahre 1877 von H. Caro[1]). Seitdem ist seine Darstellung im Grossen vielfach versucht worden, ohne dass es bis heute gelungen wäre, den Farbstoff aus Methylviolett in wirklich befriedigender Weise zu erhalten.

Nach der Redaktion eines Patentes der Badischen Anilin- und Sodafabrik[2]) kann man das Präparat wie folgt gewinnen:

10 k Methylviolett werden in 40 k rauchender Schwefelsäure von 20 % Anhydridgehalt eingetragen und die Temperatur der Mischung auf 100—120° erhalten. Man setzt dann noch so viel Säure zu, bis die Umwandlung vollendet ist — eine Probe sich in alkalischem Wasser löst. Nun giesst man die Reaktionsmasse in Wasser, übersättigt mit Kalkmilch, filtrirt vom Gyps ab, versetzt gerade mit so viel Soda, als zur Bildung des Natriumsalzes nöthig ist, filtrirt und dampft zur Trockene ein.

Nach den Erfahrungen der „Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques[3]) de St. Denis" wird beim Abdampfen des Natronsalzes ein Theil desselben zerstört. Um einen derartigen Verlust zu vermeiden, wird folgende Neuerung in der Gewinnung des Salzes vorgeschlagen.

Statt aus der sulfurirten Masse das Natronsalz darzustellen und abzudampfen, versetzt man die Lösung der Violettsulfosäure in Schwefelsäure mit solchen Mengen eines Natronsalzes, welche die Umwandlung aller SO_4H_2 in SO_4Na_2 erheischt. Dann gibt man so viel Wasser zu als nöthig ist, um dem Teig noch eine gewisse Steifheit zu belassen.

In dieser Weise fertiggestellt, soll das Präparat in einem zur Verwendung geeigneten Zustande erhalten werden können.

Pentamethyl-Phenyl-Triamidotriphenylkarbinol.

Die Salze des Pentamethyl-Phenyl-Pararosanilins sind auf verschiedene Weise dargestellt worden.

Nach dem Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik[4]) erhält man den Farbstoff entweder durch Oxydation einer Leukobase, die man durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Methyldiphenylamin bekommt oder aber durch Einwirkung des Caro'schen Farbstoffs auf die letztgenannte Base. Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[5]) bereiten, laut Patent, das Violett durch

---

[1]) Am. Pat. Nr. 24,797.

[2]) Deutsch. Pat. Nr. 2096 v. 16. Dez. 1877.

[3]) Deutsch. Pat. Nr. 28,884 v. 14. Dez. 1883.

[4]) Deutsch. Pat. Nr. 27,789 v. 18. Dez. 1883 u. Nr. 27,032 v. 23. Okt. 1883.

[5]) Deutsch. Pat. Nr. 34,363 v. 24. Juli 1884.

Zusammenbringen von Aluminiumchlorid mit einem Gemenge von Methyl-Phenyl-Amidobenzoylchlorid und Dimethylanilin.

1. Benzhydrolverfahren.

2 k Tetramethyldiamidobenzhydrol und 1,5 k Methyldiphenylamin werden mit 10 l Alkohol gemischt und vorsichtig mit so viel Schwefelsäure von 66° B. versetzt, bis die anfänglich auftretende Blaufärbung verschwindet. Dann wird die Kondensation durch 6stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade beendigt, überschüssiges Alkali zugesetzt und nach dem Erkalten die abgeschiedene Leukobase von der alkoholischen Mutterlauge getrennt. Durch Behandeln mit kaltem Alkohol lässt sich die Base reinigen und durch Oxydation ins Karbinol überführen, dessen Gewinnung ähnlich wie beim „Benzylviolett“ erfolgen kann.

Zur Ueberführung in eine geeignete Handelsform kann man den Farbstoff in Wasser lösen und aus der wässerigen Lösung durch Oxalsäure in Gestalt seines Oxalates krystallinisch abscheiden. Die in der Kälte voluminöse, im durchfallenden Lichte violettrothe Fällung nimmt beim Erwärmen oder Trocknen grünen Metallglanz an und ist leicht in heissem Wasser löslich.

2. Benzophenonverfahren.

Eine Mischung von 2 k Tetramethyldiamidobenzophenon, 4 k Methyldiphenylamin und 8 k Toluol mit 1,5 k Phosphoroxychlorid wird 3—4 St. auf dem Wasserbade erwärmt.

Dann werden durch Erhitzen mit überschüssiger starker Natronlauge die Basen in Freiheit gesetzt und die Toluollösung derselben nach dem Verdünnen mit dem doppelten Volum Ligroin und Filtriren durch allmählichen Zusatz von Eisessig gefällt.

Die weitere Verarbeitung des Farbstoffs geschieht wie oben mitgetheilt ist.

3. Säurechloridverfahren.

In einem für Heizung und Kühlung eingerichteten Gefäss werden 5 k Methyl-Phenyl-Amidobenzoesäure, 4,5 k Phosphorpentachlorid gelinde erwärmt. Die Mischung verflüssigt sich unter Entwicklung von Salzsäure und man erhält eine grünliche Flüssigkeit. Diese wird mit 15 k Dimethylanilin und 5 k Aluminiumchlorid vermischt und darauf das Gemenge einige Stunden lang bis zur Beendigung der Farbstoffbildung erwärmt.

Die kupferglänzende Schmelze wird darauf in Wasser gelöst und aus der Lösung die Farbsubstanz mit Kochsalz gefällt. Aus der Salzbrühe, welche den Ueberschuss des Methylanilins gelöst enthält, gewinnt man dieses nach dem Alkalischmachen mit Kalk durch Abtreiben mit Wasserdampf.

Pentamethyl-Thiophenylen-Triamidotriphenylkarbinol.

Diese indigblaufärbende Substanz wird erhalten, wenn man auf ein Gemisch von Tetramethyldiamidobenzophenon und Methyl-Thiodiphenylamin Phosphoroxychlorid reagiren lässt. Seiner Bildung nach dürfte der Farbstoff folgende Konstitution besitzen:

$$C \left\{ \begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_3 < \begin{array}{c} N < CH_3 \\ S \end{array} > C_6H_4 \\ - C_6H_4 \cdot N \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ - CH_3 \\ \diagdown Cl \end{array} \\ - ___/ \end{array} \right.$$

Nach Vorschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik [1]) gewinnt man das Produkt, wenn man eine Mischung von 1,6 k Methyl-Thiodiphenylamin, 1 k Tetramethyldiamidobenzophenon, 0,5 k Toluol und 0,6 k Phosphoroxychlorid ungefähr 4 St. auf 110 ^{0} erwärmt und das Rohprodukt in der beim Tetramethyl-Thiophenylen-Triamidotriphenylkarbinolchlorhydrat geschilderten Weise reinigt und fertigstellt.

Pentamethyl-Benzyl-Triamidotriphenylkarbinol.

(Violet de Paris 6 B, Methylviolett 6 B, Violett 6 B, Benzylviolett.)

Das Pentamethyl-Benzyl-Pararosanilin ist der Hauptbestandtheil [2]) des Handelsbenzylviolett. In diesem findet es sich neben dem Hexamethyl- und vielleicht auch Tetramethyldibenzyl-Pararosanilin in Form des salzsauren Salzes.

Der Farbstoff entsteht bei der Einwirkung von 1 Mol. Benzylchlorid auf 1 Mol. Pentamethyl-Pararosanilin:

$$C \left\{ \begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ - H \\ \diagdown Cl \end{array} \\ - ___/ \end{array} \right. + Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 = HCl + C \left\{ \begin{array}{l} - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ - CH_2 \cdot C_6H_5 \\ \diagdown Cl \end{array} \\ ___/ \end{array} \right.$$

Seit der Entdeckung des Methylbenzylanilin ist auch die Synthese des Violetts aus Tetramethyldiamidobenzophenon nach der von Caro und Kern angegebenen Weise möglich geworden, doch hat diese Methode, wie es scheint, bis dahin nicht zur technischen Gewinnung von „Benzylviolett" gedient.

Geschichtliches.

Der Entdecker des „Benzylviolett" ist, wie A. Kopp und Ch. Girard [3]) berichten, Charles Lauth, welcher den Farbstoff durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Methylviolett erhielt. Ch. Bardy [4]) scheint den Farbstoff zuerst im Grossen in der Farbenfabrik von Poirrier und Chappat in St. Denis dargestellt zu haben.

Die Art und Weise der Darstellung der Farbe ist lange Zeit geheim gehalten worden. Erst im Jahre 1876 hat Wurtz [5]) die fabrikatorische Gewinnung, wahrscheinlich auf Grund von Mittheilungen, die er Herrn Poirrier verdankt, beschrieben.

Danach bereitet man die Farbsubstanz wie folgt:

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 36,818 v. 29. Dez. 1885.

[2]) Vergl. Fischer u. Körner: Ber. deutsch. chem. Ges. 1883. B. 16. S. 2904.

[3]) Vergl. Dictionn. Chim. p. Wurtz. Suppl. I. part. S. 158.

[4]) Wiener Ausstellungsbericht über Gruppe III v. E. Kopp. 1874. S. 140.

[5]) Progrès de l'industrie des matières colorantes p. Wurtz. 1876. S. 94.

Man erhitzt in einem im Wasserbade sitzenden und mit Rückflusskühler versehenen Kessel:

1 Th. Chlorbenzyl,
2 „ Methylviolett und
2 „ Alkohol

mit so viel Natron als zur Absättigung der frei werdenden Säure nöthig ist, während 6—8 St. auf 80°. Nach Beendigung der Einwirkung lässt man vollkommen erkalten und neutralisirt die Masse mit Salzsäure.

Dann trägt man das Rohviolett in kochendes Wasser ein, worin sich aller brauchbare Farbstoff auflöst und vom abgeschiedenen Harze trennt.

Man filtrirt, fällt mit Kochsalz aus, decantirt und trocknet den in der Wanne verbleibenden Rückstand in der Trockenpfanne.

In der von Wurtz angedeuteten Weise, aber modificirt, wird das Benzylviolett heute noch fabricirt.

Fabrikation.[1]

Die Darstellung des Farbstoffs umfasst folgende Operationen:

I. Die Benzylirung.
II. Die Abscheidung des Rohviolett.
III. Die Reinigung des Farbstoffs.

I. Benzylirung.

Zur Benzylirung des Methylviolett benöthigt man einen im Wasserbade sitzenden emaillirten Gusskessel. Der Deckel des Kessels besitzt ein Mannloch und eine in den Kessel tauchende Metallhülse zum Schutze des einzusenkenden Thermometers; ausserdem einen Stutzen, der einerseits mit einer aufsteigenden, anderseits mit einer absteigenden Kühlvorrichtung in Verband gebracht ist. Man kann so dem Bedürfnisse entsprechend, cohobiren und abtreiben.

Will man benzyliren, so beschickt man den Kessel zunächst mit 25 k 96 %igem Alkohol. Dazu streut man unter Umrühren 30 k gepulvertes Methylviolett ein und erhitzt zum Kochen, nachdem man vorher den absteigenden Kühler durch einen Hahn abgesperrt hat. Etwa ½stündiges Erhitzen genügt zur Lösung des Methylviolett im Alkohol. Durch äusseres Abkühlen des Kessels mit kaltem Wasser bringt man die Temperatur der alkoholischen Violettlösung auf etwa 60°. Dann versetzt man mit 18 k Benzylchlorid.

Nach ½stündigem Durchmischen bringt man 24 k Natronlauge von 31° B. zur Mischung, schliesst den Kessel und erhitzt unter stetem Umrühren während 4 St. auf 80° am Rückflusskühler.

Nach beendigter Einwirkung versetzt man die Masse unter Umrühren mit 50 l warmem Wasser und treibt Alkohol und andere wasserdampfflüchtige Produkte mit direktem Dampfe ab.

II. Abscheidung des Rohviolett.

Den etwas abgekühlten Kesselinhalt schöpft man in eine mit warmem Wasser angefüllte Bütte. Dann kocht man mit direktem Dampfe und neutralisirt die kochende Masse mit 3 k Salzsäure von 1,18 spez. Gew. Nach einiger Ruhe wird durch ein

[1]) Vergl. O. Mühlhäuser, Dingl. polyt. Journ. B. 270. S. 179.

Wolltuch filtrirt. Den in der Bütte verbleibenden Rückstand kocht man nochmals mit Wasser auf, filtrirt wieder und schlägt aus dem gesammelten Filtrate den Rohfarbstoff mit Salzwasser nieder.

Nach 12stündigem Stehen hat sich alles Violett am Boden des eisernen Kastens angesammelt. Man trennt den gummiartigen Farbstoff von der Mutterlauge durch Decantiren und bringt das rohe Violett in den Reinigungsbottich.

III. Reinigung.

Vor dem Einbringen des Violett in den Umlösebottich hat man letzteren mit heissem Wasser angefüllt, das so lange in schwachem Kochen erhalten wird, bis sich aller lösliche Farbstoff vom unlöslichen Antheile getrennt hat. Nach 12stündigem Abruhen wird die klare Flüssigkeit durch ein doppeltes Wolltuch in einen eisernen Behälter abfiltrirt und das Filtrat in der beim Methylviolett gebräuchlichen Weise auf Farbstoff verarbeitet. Letzterer wird bei etwa 55° in einer kupfernen Trockenpfanne entwässert und im Kollergange gemahlen. In pulverigem Zustande stellt er ein mattes moosgrünes Mehl dar.

Ausbeute im Mittel 27,5 k.

Pentamethyl-Benzyl-Triamidotriphenylkarbinol-Monosulfosäure.

(Säureviolett 6 B.)

Ein Säureviolett, welches wesentlich aus der Monosulfosäure des Pentamethyl-Benzyl-Pararosanilins bestehen dürfte und das aus der Leukobase des Pentamethyl-Benzyl-Pararosanilin dargestellt wird, ist von H. Hassenkamp[1]) 1883 entdeckt und von den Farbenfabriken F. Bayer u. Cie. fabricirt worden. Trotz des etwas umständlichen und kostspieligen Darstellungsmodus bereitet man den werthvollen Säurefarbstoff im Grossen.

Nach dem Patente[2]) der erwähnten Aktiengesellschaft erhält man das Ausgangsmaterial durch Reduktion des technischen Methylviolett und nachfolgender Benzylirung der gewonnenen Leukobase: 10 kg Methylviolett werden in 40 k 50%iger Essigsäure gelöst, die Lösung auf 40° erwärmt und allmählich unter Umrühren mit 1 k Zinkstaub versetzt. Dann wird filtrirt, mit 200 l Wasser verdünnt und mit 15 k kohlensaurem Natron versetzt. Zur Reinigung löst man die Rohbasis in verdünnter Salzsäure, filtrirt und fällt mit Natron aus. Nun werden 10 k Leukobase mit 3,5 k Benzylchlorid und einer Lösung von 1,1 k Natron in 5 l Wasser gemischt und im Autoklaven auf 120—150° erhitzt.

Das Reaktionsprodukt wird mit Wasserdampf von flüchtigen Produkten befreit, der Rückstand in Salzsäure gelöst und das Filtrat mit Ammoniak gefällt.

Dieselbe Leukobase kann auch durch Reduktion des Benzylviolett gewonnen werden.

Um die Leukobase zu sulfuriren, verfährt man wie folgt: 10 k trockene Base werden in 30 k 66° Schwefelsäure gelöst. Zur Mischung fügt man unter Abkühlung allmählich so viel rauchende Schwefelsäure, bis Spuren von SO_3 auftreten, dann digerirt man so lange, bis eine Probe der Masse sich in alkalischem Wasser klar löst.

---

[1]) Am. Pat. Nr. 331,964 u. 331,965.

[2]) Deutsch. Pat. Nr. 31,905 v. 24. April 1884.

Die so zu erhaltende Sulfosäure kann nach der beim Säuregrün geschilderten Weise auf Säureviolett verarbeitet werden. Der Farbstoff kommt als Natronsalz in Gestalt eines dunkelvioletten Pulvers auf den Markt.

Pentamethyl-Alphanaphtyl-Triamidotriphenylkarbinol.

(Victoriablau 4 R.)

Das Victoriablau 4 R ist von H. Caro und A. Kern[1]) i. J. 1883 entdeckt worden. Man weiss, dass es aus Tetramethyldiamidobenzophenon und Methyl-Alphanaphtyl-Anilin unter der Mitwirkung eines geeigneten Chlorträgers entsteht. Die Blaudarstellmethode lässt die Entstehung von zwei isomeren Farbsubstanzen voraussehen, nämlich eines Pentamethyl-Phenyl-Triamidoalphanaphtyldiphenylkarbinols und eines Pentamethylalphanaphtyl-Triamidotriphenylkarbinols:

$$C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_{10}H_7} \\ - OH \end{cases}$$

Letzteres scheint vorwiegend das Handelsprodukt zusammenzusetzen. Das Präparat ist in Pulvergestalt bronceglänzend, in Stückchenform gelbbroncefarben. Es löst sich in heissem Wasser mit blauvioletter Farbe auf, färbt Seide und Wolle in schwach mineralsaurem und Baumwolle in schwach essigsaurem Bade.

Hexamethylderivate.

Hexamethyl-Triamidotriphenylkarbinol.

(Krystallviolett, Violett 6 B.)

Nach den zur technischen Gewinnung des Krystallviolett in Vorschlag gebrachten Verfahren bereitet man den Farbstoff entweder durch Oxydation einer Leukobase, die aus Dimethylanilin durch Kondensation mit Tetramethyldiamidobenzhydrol oder Amylformiat erhalten werden kann oder aber direkt durch Einwirkung von Dimethylanilin auf solche Fettkörper, welche leicht zersetzbar sind und sich mit 3 Molekulen Dimethylanilin zu Farbstoff vereinigen. Solche Fettkörper sind das Perchlormethylmercaptan und der Chlorameisensäurechlormethyläther.

Eine dritte Bildungsweise des Violett, auf welche die Fabrikation gegründet ist, beruht auf der Reaktionsfähigkeit des Tetramethyldiamidobenzophenon, das durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd in ein Zwischenprodukt übergeht, das mit Dimethylanilin das Hexamethyl-Pararosanilin erzeugt.

1. Benzhydrolverfahren.

Wie Gräbe[2]) berichtet, gebührt A. Kern das Verdienst, die Anregung zur industriellen Benutzung eines so schwer zu handhabenden Körpers wie das Chlorkohlenoxyd gegeben zu haben, indem er dasselbe zur Darstellung des von

---

[1]) Am. Pat. Nr. 308,748.

[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1887. B. 20. S. 3260.

W. Michler [1]) 1876 entdeckten Tetramethyldiamidobenzhydrols benutzte und letzteres in das durch seine Krystallform ausgezeichnete Hexamethyl-Pararosanilinchlorhydrat überführte.

Die ersten Versuche im Grossen wurden von Kern zu Anfang des Jahres 1883 in der Fabrik der Herren Bindschedler und Busch in Basel gemacht. Kern hatte das erwähnte Keton zu Tetramethyldiamidobenzhydrol reducirt und aus diesem durch Kondensation mit Dimethylanilin, entsprechend der Hemilian'schen Synthese [2]) von Triphenylmethan, ein Leukoderivat des Hexamethyl-Paraleukanilin erhalten:

$$C \begin{cases} -C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ -OH \\ -H \end{cases} + H \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 = H_2O + C \begin{cases} -C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ -H \end{cases}$$

welches durch Oxydation ins Karbinol übergeht:

$$C \begin{cases} -C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ -H \end{cases} + O = C \begin{cases} -C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ -OH \end{cases}$$

Diese Violettgewinnungsmethode bildet den Gegenstand eines später der Badischen Anilin- und Sodafabrik ertheilten Patentes [3]), nach welchem man den Farbstoff in der nachfolgend geschilderten Weise darstellt.

Fabrikation.

Zur Darstellung der Leukobase des krystallisirten Violett wird in 100 l verdünnte Schwefelsäure, welche 20 k Monohydrat enthalten, unter Umrühren so viel Tetramethyldiamidobenzhydrol in feuchtem Zustande kalt eingetragen, bis die anfangs grüne Lösung durch Neutralisation eine bläuliche Färbung annimmt. Dann setzt man 20 k Dimethylanilin hinzu. Die durch diesen Zusatz stark blau gewordene Flüssigkeit wird nach 12stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wieder grün unter reichlicher Abscheidung der Leukobase. Zur vollständigen Beendigung der Kondensation erwärmt man die Mischung noch 3 Stunden im Wasserbade, setzt dann Natronlauge im Ueberschusse zu, treibt das unverbrauchte Dimethylanilin mit Wasserdampf ab und trennt die ausgeschiedene Leukobase von der alkalischen Flüssigkeit.

Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in verdünnter salzsaurer Lösung, nach dem für die Darstellung des Malachitgrün (aus Tetramethyldiamidotriphenylmethan) üblichen Dehydrirverfahren, liefert jene Leukobase ein Methylviolett, welches durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist und deshalb „Krystallviolett" heisst.

2. Chlorkohlenoxydverfahren.

Geschichtliches.

Nachdem durch die Versuche Kern's der Beweis geliefert war, dass Phosgen fabrikmässig dargestellt und zur Fabrikation von Tetramethyldiamidobenzophenon

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1876. B. 9. S. 716.
[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1874. B. 7. S. 1204.
[3]) Deutsch. Pat. Nr. 27,032 v. 23. Okt. 1883.

angewandt werden kann, wurde — wie Gräbe[1]) berichtet — in Folge eines im Frühjahr 1883 getroffenen Uebereinkommens zwischen der Firma Bindschedler u. Busch und der Badischen Anilin- und Sodafabrik die weitere Ausarbeitung des erschlossenen Gebietes in den beiden Fabriken in Angriff genommen. Aus der gemeinschaftlich durchgeführten Untersuchung der Herren Kern und Caro ergab sich als erstes Resultat der Beobachtung, dass Violett direkt durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Chloraluminium entsteht. Dieses Resultat ist in einem Patente[2]) niedergelegt, dessen wesentlicher Inhalt der folgende ist:

In 40 k Dimethylanilin werden 10 k Aluminiumchlorid eingetragen und darauf unter stetem Umrühren und bei einer 30^0 nicht erheblich übersteigenden Temperatur 6 k Chlorkohlenoxyd zugesetzt. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und beendigt sich bei einer Temperatur von $20—30^0$ nach Ablauf von 5—6 Stunden. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse kann wie folgt geschehen. Man behandelt die Mischung mit Wasserdampf bis zur Entfernung der flüchtigen Produkte, filtrirt und fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus.

Bei geeigneter Verdünnung scheidet sich das Violett in Krystallen aus, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Caro interpretirte wohl die Entstehung des Violett unter der Annahme der vorhergehenden Bildung von Tetramethyldiamidobenzophenon und gestützt auf die Synthese von Aurin aus Dioxybenzophenon und Phenol unter der Mitwirkung von Phosphortrichlorid nach Gräbe und Caro fand er, dass in der That der Keton Michler's[3]) sich mit Dimethylanilin durch Mithilfe der Phosphorchloride zu Hexamethyl-Pararosanilin kondensiren lässt, wobei als Zwischenprodukt ein Chlorid entsteht, das sich vom Tetramethyldiamidobenzophenon herleitet, sich isoliren liess, mit Dimethylanilin allein sich nicht kondensirte, aber sofort mit diesem in Reaktion trat, wenn der Mischung Phosphortrichlorid zugesetzt wurde. Dieses wichtige Ergebniss lieferte den Schlüssel zur Erklärung des Violettaufbaus aus Dimethylanilin und Chlorkohlenoxyd in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Man konnte nunmehr annehmen, dass bei Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin sich zunächst Tetramethyldiamidobenzophenon — durch das Säurechlorid hindurch — bilde:

$$C\begin{cases} -Cl \\ =O \\ -Cl \end{cases} + 2H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = HCl + C\begin{cases} -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ =O \\ -Cl \end{cases} + H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$$

$$= HCl + C\begin{cases} -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ =O \\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{cases}$$

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1887. B. 20. S. 3260.
[2]) Deutsch. Pat. Nr. 26,016 v. 21. Aug. 1883.
[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1878. B. 11. S. 1350.

dass dieses durch weitere Einwirkung von Chlorkohlenoxyd in derselben Weise wie durch Phosphortrichlorid unter Bildung des von Caro isolirten reaktionsfähigen Zwischenproduktes verändert werde:

$$C\begin{cases} -C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ =O \\ -C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{cases} + COCl_2 = CO_2 + C\begin{cases} -C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ -\!\!-\!\!\wedge Cl \\ -Cl \\ -C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{cases}$$

Nach diesen oder ähnlichen Speculationen unternahm Caro mit Kern die Verbreitung der Versuche.

Einmal suchten die Genannten nach solchen Mitteln, welche mit dem Michlerschen Keton reaktionsfähige Zwischenprodukte zu geben im Stande sind und fanden solche ausser im Phosphortrichlorid [1]), Phosphorpentachlorid [2]), Phosphoroxychlorid [3]) und Chlorkohlenoxyd [4]) auch in den gechlorten Chlorameisensäureäthern [5]). Dann aber verallgemeinerten die beiden Forscher die für die Violettbildung gültigen Reaktionen und liessen auf die, durch Einwirkung von Phosphorchlorür oder seiner Ersatzmittel, aus Tetramethyldiamidobenzophenon erhaltenen Zwischenprodukte eine Reihe secundärer und tertiärer Basen wirken, welche in Gegenwart eines Kondensirmittels wie Chlorphosphor, Phosphoroxychlorid, Chlorkohlenoxyd, Aluminiumchlorid, Eisenchlorid, Antimonchlorid oder Chlorzink, ähnlich wie Dimethylanilin die entsprechenden Farbstoffe entstehen lassen.

Anderseits führte die Erkenntniss des Violettbildungsvorganges in den einzelnen Phasen zur Ausarbeitung eines Verfahrens, auf dem die rationelle Gewinnung des Krystallviolett beruht und welches in einer Patentschrift [6]) der Badischen Anilin- und Sodafabrik niedergelegt ist.

Fabrikation.

Nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik werden zur Herstellung von Violett in 100 k Dimethylanilin 18—20 k Chlorkohlenoxyd bei 20° eingeleitet und nach 24stündigem Stehen fernere 50 k Dimethylanilin und 30 k gepulvertes Chlorzink eingetragen. Dann wird unter beständigem Rühren bei 40—50° Chlorkohlenoxyd bis zur Gewichtszunahme von 20 k eingeleitet und die Reaktion durch 6stündiges Erwärmen auf 50° zu Ende geführt.

Aus der erhaltenen Farbstoffschmelze wird nach bekannter Manier durch Uebersättigen mit Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf die Farbbase abgeschieden und solche zweckmässig in ihr Sulfat umgewandelt.

Aus der heissen Lösung des letzteren kann man durch Zusatz von Kochsalz das schön krystallisirende Chlorhydrat des Hexamethyl-Pararosanilin sich ausscheiden lassen.

---

1) 2) 3) 4) Deutsch. Pat. Nr. 27,789 v. 18. Dez. 1883.
5) Deutsch. Pat. Nr. 29,962 v. 1. Juni 1884, Zusatz zu Nr. 27,789.
6) Deutsch. Pat. Nr. 29,943 v. 10. Juli 1884.

Neuere Darstellungsversuche.

Die Zuneigung, welche das schön geformte Krystallviolett im Handel geniesst, führte dazu, dass auch von anderer Seite die Herstellung des Farbstoffs erstrebt wurde. Die neuen Darstellungsweisen waren durch zwei Reaktionen, mittels derer Otto Fischer [1]) zur Leukobase des Violetts gelangt war, vorgezeichnet. Indem man das Chloral durch leicht zersetzbare Fettkörper, wie Perchlormethylmercaptan, Chlorameisensäurechlormethyläther ersetzte, gelangte man zum Farbstoff selbst, und als man an Stelle des Orthoameisensäureäthers das Amylformiat anwandte und auf Methylanilin in Gegenwart von Metallchlorid wirken liess, erhielt man hier wie dort das ins Karbinol überführbare Hexamethyl-Paraleukanilin.

Alle diese später erdachten Verfahren hatten aber wenig Aussicht auf technischen Erfolg, da sie den Erhalt des Krystallviolett in zu kostspieliger Weise gestatten. Immerhin müssen dieselben an dieser Stelle eine Erwähnung finden, ist es doch nicht ausgeschlossen, dass das eine oder andere in modificirter Form oder anderer Anpassung ausser der theoretischen Beachtung noch ein technisches Interesse gewinnt.

3. Perchlormethylmercaptanverfahren.

Die Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Cie. [2]) geben folgendes von Friedrich Fischer [3]) erfundene Verfahren zur Krystallviolettbereitung an:

25 k Dimethylanilin werden mit 8 k Kreide und unter äusserer Abkühlung mit 11 k Perchlormethylmercaptan gemischt. Dann wird die Temperatur der Mischung während 24 St. auf 80° gebracht. Die fertige, kupferglänzende Masse gibt an Wasser alles krystallisirbare Violett ab. Nach dem Versetzen mit überschüssigem Natron wird das Dimethylanilin abgetrieben, die zurückbleibende Farbbase ins Chlorhydrat übergeführt und die geeignet verdünnte Lösung desselben krystallisiren gelassen.

4. Perchlorameisensäuremethylverfahren.

Nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning [4]) kann man das Krystallviolett durch Einwirkung von Perchlorameisensäurechlormethylester auf Dimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink darstellen.

Verfahren: In einem für Kühlung und Heizung eingerichteten Gefäss werden 25 k Dimethylanilin mit 5,5 k Perchlorameisensäurechlormethyläther gemischt und allmählich mit 12 k Chlorzink versetzt.

Nach einiger Zeit wird die krystallinisch erstarrte Masse mit kaltem Wasser vom Chlorzink befreit und der Rückstand mit überschüssigem Alkali behandelt.

Die abgeschiedene Farbstoffbase wird nach dem Waschen mit Wasser in Salzsäure gelöst und schliesslich aus der filtrirten Lösung die Farbsubstanz mit Kochsalz ausgeschieden.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1878. B. 11. S. 2095, Wagn. J. B. 1884. S. 538.
[2]) Deutsch. Pat. Nr. 32,829 v. 4. März 1885.
[3]) Am. Pat. Nr. 329,636 u. 329,637.
[4]) Deutsch. Pat. Nr. 34,607 v. 9. April 1884.

5. Amylformiatverfahren.

Laut Patent des Vereins chemischer Fabriken[1]) (O. N. Witt und H. Baum) erhält man das Violett durch Dehydrirung einer Leukobase, welche durch Kondensation von Amylformiat mit Dimethylanilin gewonnen wird.

Verfahren: Man mengt 3 Th. Dimethylanilin und 1,5 Th. Amylformiat, versetzt allmählich mit 3 Th. Aluminiumchlorid und erhitzt 14—20 Stunden auf 110—30°. Dann macht man mit Natron alkalisch, treibt das Methylanilin im Dampfstrom ab und bekommt so die Leukobase als Rückstand. Diesen oxydirt man zu Farbstoff.

Hexamethyl-Methoxy-Triamidotriphenylkarbinol.

Dem Blauviolett, welches von Caro und Kern durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Gemenge von Dimethyl-Orthoanisidin und Tetramethyldiamidobenzophenon dargestellt worden ist, kommt ohne Zweifel diese Konstitution zu:

$$C \left\{ \begin{array}{l} - C_6H_3 < \begin{array}{l} N(CH_3)_2 \\ O \cdot CH_3 \end{array} \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ - OH \end{array} \right.$$

Nach der Redaktion[2]) einer Patentschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik kann der Farbstoff in nachstehend beschriebener Weise fabricirt werden.

Verfahren: 1,5 k Dimethyl-Orthoanisidin werden mit 1 k Tetramethyldiamidobenzophenon und 0,7 k Phosphoroxychlorid gemischt. Nach beendigter Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur wird die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt. Die Farbstoffbase wird dann von dem überschüssigen Dimethylorthoanisidin durch Destillation mit Wasserdampf getrennt und durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit Kochsalz in ihr äusserst leicht in Wasser lösliches Chlorhydrat übergeführt.

Aethyl-Triamidotriphenylkarbinole.

Während die fabrikmässige Bereitung methylirter Triamidotriphenylkarbinole nach vielen in Vorschlag gebrachten Methoden ausgeführt wird, so sind diese Methoden, obgleich sie meist die Herstellung der Aethyltriamidotriphenylkarbinole ebenfalls gestatten, doch nur in seltenen Fällen zur Fabrikation der letzteren benutzt worden. Dies kommt daher, dass die zahlreich fabricirten Methylabkömmlinge des Triamidotriphenylkarbinols die Gewinnung der tinctoriell nur wenig verschiedenen, aber stets theuer zu stehen kommenden Aethylderivate zumeist überflüssig macht. Man bereitet deshalb diese nur dann, wenn besondere Eigenschaften die Erzeugung wünschenswerth machen oder wenn ein besonders billiger Erhalt einen Vorzug gegenüber dem analogen Methylderivat erlaubt. Beispiele dieser Art sind der

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 29,964 v. 13. Juni 1884.

[2]) Deutsch. Pat. Nr. 27,789 v. 18. Dez. 1883.

„Aethylpurpur“ und einige benzylirte Aethyl-Pararosaniline. Letztere haben eine gewisse Bedeutung erlangt, da einige von ihnen in Form von Sulfosäuren in den Handel kommen. Ihre Darstellung ist aus den Patenten von Otto Fischer[1]) und der Aktiengesellschaft Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[2]) entnehmbar. Die Leukobasen der benzylirten Aethyl-Pararosaniline kann man durch Benzylirung des Diäthyl-, bezw. Diäthyldibenzyl- und des Tetraäthyl-Paraleukanilins bekommen. Je nachdem man dann das eine oder andere Aethylparaleukanilin nimmt und nach der Manier der Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Cie.[3]) benzylirt, sulfurirt und oxydirt, bekommt man Polysulfosäuren des Mono-, Di-, Tri- und Tetra-Benzyl-Diäthyl-Triamidotriphenylkarbinols oder des Mono- und Dibenzyl-Tetraäthyl-Triamidotriphenylkarbinols.

Diäthyl-Triamidotriphenylkarbinol.

Die Leukobase dieses Farbstoffs kann man nach O. Fischer[4]) durch Kondensation von p-Amidobenzaldehyd mit Monoäthylanilin erhalten. Weit zweckmässiger dürfte diese Base durch Reduktion des aus p-Nitrobenzylidenhalogenür, Alkohol und Monoäthylanilin gewinnbaren p-Nitrodiäthyldiamidotriphenylmethan bereitet werden.

Durch Oxydation des Diäthyl-Triamidotriphenylmethans entsteht das violettfärbende Karbinol.

Diäthyldibenzyl-Triamidotriphenylkarbinol.

Dieser Farbstoff wird nach O. Fischer[5]) durch Oxydation des Diäthyldibenzyl-Triamidotriphenylmethans dargestellt.

Letztere Base bekommt man aus p-Amidobenzaldehyd durch Kondensation mit Aethylbenzylanilin, zweckmässiger aber aus p-Nitro-Diäthyl-Dibenzyl-Diamidotriphenylmethan durch Reduktion.

Tetraäthyl-Triamidotriphenylkarbinol.

Otto Fischer[6]) erhält dieses Violett durch Oxydation des Tetraäthyl-Triamidotriphenylmethans. Letzteres bekommt man aus p-Amidobenzaldehyd und Diäthylanilin oder aber durch Reduktion des aus p-Nitrobenzylidenhalogenür und Diäthylanilin bereitbaren p-Nitro-Tetraäthyl-Diamidotriphenylmethan.

Tetraäthyl-Diamyl-Triamidotriphenylkarbinol.

Dieser von Caro und Kern entdeckte Farbstoff wird nach der Patentschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik[7]) durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Gemisch von Tetraäthyldiamidobenzophenon und Amylanilin gewonnen.

Verfahren: 2 k Tetraäthyldiamidobenzophenon, gemischt mit 4 k Diamylanilin, werden mit 1,5 k Phosphoroxychlorid versetzt.

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 16,710 v. 24. Febr. 1881.
[2]) Deutsch. Pat. Nr. 23,784 v. 5. Jan. 1883.
[3]) Deutsch. Pat. Nr. 29,943 v. 10. Juli 1884.
[4]) Deutsch. Pat. Nr. 16,710 v. 24. Febr. 1881.
[5]) Deutsch. Pat. Nr. 16,710 v. 24. Febr. 1881.
[6]) Deutsch. Pat. Nr. 16,710 v. 24. Febr. 1881.
[7]) Deutsch. Pat. Nr. 27,789 v. 18. Dez. 1883.

Schliesslich wird auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine feste metallglänzende Schmelze entstanden ist. Dieselbe wird mit kaltem Wasser gewaschen und dann unter allmählichem Zusatz von wässeriger Oxalsäurelösung in siedendem Wasser gelöst. Auf ferneren Zusatz von Oxalsäure scheidet sich dann ein schwerlösliches Oxalat ab.

Die in der Kälte rothviolette Fällung setzt sich in der heissen Flüssigkeit in charakteristischer Weise zu stark glänzenden, hellgrünen Krystallen um, deren Menge sich beim Abkühlen vermehrt.

Tetraäthyl-Phenyl-Benzyl-Triamidotriphenylkarbinol.

Ist aus Tetraäthyldiamidobenzophenon mit Benzyldiphenylamin dargestellt worden.

Tetraäthyl-Phenyl-Benzyl-Triamidotriphenylkarbinolsulfosäure.

Dieser Säurefarbstoff ist von C. L. Müller[1]) durch Sulfurirung des vorgenannten Karbinols erhalten worden.

Hexaäthyl-Triamidotriphenylkarbinol.

(Aethylviolett, Aethylpurpur 6 B, Ethylpurple 6 B.)

Der „Aethylpurpur" wurde von A. Kern[2]) entdeckt. Er erhielt das Violett aus Tetraäthyldiamidobenzhydrol mit Diäthylanilin und nachfolgender Oxydation. Später wurde der Farbstoff von Caro und Kern aus Tetraäthyldiamidobenzophenon und Diäthylanilin mit Phosphorchlorid gewonnen.

Im Grossen wird das Violett ohne Isolirung der Zwischenprodukte direkt aus Aethylanilin und Chlorkohlenoxyd im Beisein eines Metallchlorids erzeugt und in der beim Krystallviolett geschilderten Weise in passende Handelsform gebracht.

Nach den Angaben der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation[3]) erhält man das Violett aus ameisensaurem Chlormethyl und Diäthylanilin in Gegenwart von Chloraluminium oder Chlorzink.

1. Ketonverfahren.

2 k Tetraäthyldiamidobenzophenon werden mit 3 k Diäthylanilin gemischt und dazu eine Lösung von 1 k Phosphorchlorid in 2 k Diäthylanilin gesetzt.

Die fernere Behandlung und Aufarbeitung ist dieselbe wie beim Krystallviolett. Beim Fällen mit Kochsalz fällt das Violett amorph aus.

Das Fabrikat kommt als grünes Pulver auf den Markt.

2. Ameisensäurechlormethylesterverfahren.

In 45 k Diäthylanilin trägt man unter Abkühlung 15 k Aluminiumchlorid ein und lässt 10 k ameisensaures Chlormethyl zufliessen. Die Reaktion beginnt schon in der Kälte und ist nach mehrtägigem Stehen bei Temperaturen unter 40° beendet. Aus der Reaktionsmasse extrahirt man das Violett.

---

[1]) Am. Pat. Nr. 353,265.

[2]) Vergl. Pat. der Bad. Anilin- u. Sodafabrik Nr. 27,789 v. 18. Dez. 1883 u. Nr. 27,032 v. 23. Okt. 1883.

[3]) Deutsch. Pat. Nr. 28,318 v. 14. Febr. 1884.

Alkyl-Pararosanilin-Alkylhalogenüre.

Man kennt zwei Farbstoffe, welche hierher gehören, das sogenannte „Methylgrün“ und das „Aethylgrün“. Beide Substanzen waren seiner Zeit wichtige Farbstoffe.

Hexamethyl-Pararosanilin-Methylchlorid.

(Methylgrün, Lichtgrün, Vert lumière, Vert de Paris, Vert étincelle, Vert de methylaniline.)

Unter diesen Namen wurden Präparate verkauft, deren einer wesentlicher Bestandtheil ein Salz des Hexamethyl-Pararosanilin-Methylchlorids:

$$C\left\{\begin{array}{l} -\,C_6H_4\cdot N{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ -\,C_6H_4\cdot N{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ -\,C_6H_4\cdot N\begin{array}{l}{\diagup}CH_3\\{<}CH_3\\{<}CH_3\\{\diagdown}Cl\end{array} \\ -\,OH \end{array}\right.$$

gewesen ist. Je nachdem nämlich das Farbpräparat bei höherer oder niederer Temperatur bereitet wird, enthält es diese Base [1]) allein, oder aber mit Tetra- und Pentamethyl-Pararosanilin-Methylchlorid [2]) vergesellschaftet.

Chlormethyl wirkt z. B. bei höherer Temperatur bezw. unter Druck auf den ersetzbaren Wasserstoff primärer und secundärer Amidogruppen in erster Linie substituirend:

$$C\left\{\begin{array}{l} -\,C_6H_4\cdot NH_2 \\ -\,C_6H_4\cdot N{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ -\,C_6H_4\cdot N{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ -\,OH \end{array}\right. + \;2\,CH_3Cl \;=\; C\left\{\begin{array}{l} -\,C_6H_4\cdot N{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ -\,C_6H_4\cdot N{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ -\,C_6H_4\cdot N{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ -\,OH \end{array}\right. + \;2\,HCl$$

in zweiter Linie auf tertiäre Gruppen addirend ein:

$$C\left\{\begin{array}{l} -\,C_6H_4\cdot N{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ -\,C_6H_4\cdot N{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ -\,C_6H_4\cdot N{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ -\,OH \end{array}\right. + \;ClCH_3 \;=\; C\left\{\begin{array}{l} -\,C_6H_4\cdot N\begin{array}{l}{\diagup}CH_3\\{<}CH_3\\{<}CH_3\\{\diagdown}Cl\end{array} \\ -\,C_6H_1\cdot N{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ -\,C_6H_4\cdot N{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ -\,OH \end{array}\right.$$

[1]) Vergl. O. Fischer u. Körner: Ber. deutsch. chem. Ges. 1883. B. 16. S. 2910.

[2]) Vergl. A. W. Hofmann: Ber. deutsch. chem. Ges. 1873. B. 6. S. 352.

Von den Säureäthern haben nach einander das Jodmethyl, der Salpetersäuremethyläther, das Chlormethyl als Additionsmaterial im Betriebe Verwendung gefunden. Man unterscheidet daher ein Jodmethyl-, ein Chlormethyl- und ein Methylnitratverfahren.

1. Jodmethylverfahren.

Geschichtliches.

Nachdem einmal das „Jodgrün" durch Einwirkung von Jodmethyl auf Hofmann's Violett erhalten worden war, lag die Verbreitung der Reaktion auf das Methylviolett nahe, und in der That fällt auch die Entdeckung einer Darstellungsweise für Jodgrün zeitlich mit der Entdeckung des „Methylgrün" zusammen.

Poirrier und Chappat[1]) bezw. deren Chemiker Ch. Bardy haben 1866 die Bedingungen angegeben, unter denen der Erhalt des „Vert de Paris" gelingt. Nach der Patentschrift der genannten Fabrikanten erhitzt man 10 Th. Methylviolett, 20 Th. Jodmethyl, 20 Th. Holzgeist und 2 Th. Schwefelsäure im geschlossenen Kessel auf 100° während 24 St., extrahirt die erkaltete Masse mit Wasser, trennt Violett und Grün durch Zusatz eines kohlensauren Alkalis und fällt aus dem Filtrat das Grün aus.

Nach Fredière[2]) entsteht die Farbsubstanz beim Digeriren einer Mischung von 3—4 Th. Methylviolett, 2—4 Th. Jodmethyl und 1—2 Th. Natron während 4 St. bei 110—20°.

Mittheilungen über die Fabrikation machten Ch. Girard und A. Kopp[3]).

Die Darstellung von Grün ohne Rosanilin muss als grosser Fortschritt gelten, da das letztere behufs Umwandlung in Grün siebenmal so viel Jod bedarf als das Methylviolett.

Fabrikation.

In einem im Fettbade sitzenden, mit Rührwerk versehenen emaillirten Autoklaven vermischt man 2 Th. Methylviolett, 2 Th. Holzgeist, 2 Th. Jodmethyl mit so viel Kalk, als zur Absättigung der an Violett gebundenen Salzsäure nöthig ist. Dann erhitzt man die Wärmflüssigkeit auf 120°, gegen das Ende der Operation auf 60°.

Nach vollendeter Einwirkung wird der Ueberschuss von Jodür und der Holzgeist abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, die freie Säure mit Soda abgestumpft, das Violett mit Kochsalz abgeschieden und die Grünlösung filtrirt.

Zur Entfernung der letzten Spuren Violett verrührt oder schüttelt man das Filtrat mit Amylalkohol, welcher das Violett extrahirt, das Grün in seiner Totalität zurücklässt. Nach dem Abheben des Alkohols fällt man aus der wässerigen Grünlösung mit Kochsalz und Chlorzink den Farbstoff aus und sammelt ihn.

2. Methylnitratverfahren.

Geschichtliches.

Der hohe Preis des Jodmethyls forderte auf, die Methylirung des Methylviolett zu Grün mit billigerem Material vorzunehmen. Versuche, welche in dieser Richtung

---

[1]) Bull. soc. chim. Paris. B. 6. S. 504.
[2]) Wagn. J. B. 1868. S. 648.
[3]) Dictionn. chim. Wurtz. Suppl. S. 164.

von Lauth und Baubigny [1]) mit Mineralsäureestern ausgeführt wurden, waren erfolgreich und liessen das Methylnitrat als ausbeutebringendstes Methylirungsmittel erscheinen. Die Thatsache, dass Juncadella [2]) das Methylnitrat zur Darstellung von Methylamin anwendete und H. Levinstein [3]) mit dieser Methylirsubstanz das Rosanilin alkylirt hat, vermag das Verdienst von Lauth und Baubigny [4]) nicht zu schmälern, da diese beiden Techniker den Muth besassen, die Idee: die Methylirung von Violett mit Methylnitrat zu einem technischen Prozesse zu gestalten, zu verwirklichen. In der That ist trotz der leichten Explodirbarkeit des Methylnitrats die auf seiner Anwendung beruhende Gründarstellungsmethode über ein Jahrzehnt die herrschende gewesen. Einige Katastrophen, welche die Herstellung des Methylnitrats veranlasst hatten, und die stete Gefahr, welche mit seiner Verwendung verknüpft war, liessen daher die Auffindung eines weniger bedenklichen Methylirmittels wünschenswerth erscheinen. In Folge des Zurückgehens der Jodpreise würde man wohl wieder auf das früher angewendete Jodmethyl zurückgegriffen haben, wäre es nicht im Jahre 1874 gelungen, das Problem in rationellerer Weise durch Verwendung des Chlormethyls zu lösen.

Die Beschreibung der fabrikmässigen Bereitung des Methylgrün mit Methylnitrat ist A. Wurtz [5]) und Ch. Girard und A. Kopp [6]) zu verdanken.

Fabrikation.

In einen im Oelbade sitzenden und mit Rührwerk versehenen emaillirten Druckkessel kommen 2 Th. Methylviolett, 3 Th. Holzgeist, 1 Th. Methylnitrat und gerade so viel Kalkhydrat, als die Neutralität der ans Violett gebundenen Salzsäure erheischt. Nach Ingangsetzung des Rührwerks erhitzt man das Fettbad 10—12 St. auf 70—80°. Ist die Reaktion vorbei, so entleert man den Kessel in eine mit Wasser angefüllte Bütte, versetzt mit etwas Salzsäure und löst sämmtlichen Farbstoff auf.

Die neutrale Farbbrühe enthält Methylgrün und Violett. Den grössten Theil des letzteren fällt man durch Einrühren von Kochsalz aus. Es handelt sich indess darum, auch die letzten Violett-Antheile abzuscheiden. Zu dem Zweck fügt man zur Flüssigkeit in kleinen Dosen Chlorzink unter Umrühren zu. Neue Mengen Violett fallen dann aus. Den Grad der fortschreitenden Reinigung der Grünlösung erfährt man durch Probefärben. Weist die Ausfärbung auf violettfreies Grün hin, so hört man mit dem Chlorzinkzusatz auf und filtrirt. Jetzt erst fällt man aus der lauteren Grünflüssigkeit den Farbstoff durch Zusatz von Chlorzink vollständig aus.

Durch Umkrystallisiren des Grün aus kochsalzhaltigem Wasser erhält man das Präparat in reinem, schön geformtem Zustande.

3. Chlormethylverfahren.

Die stete Gefahr, welche mit der auf Anwendung von Methylnitrat beruhenden Grünfabrikation verbunden war, liess die Aufsuchung eines gefahrlosen Prozesses

---

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 1873. B. 6. S. 825.
2) Ann. Chem. Pharm. B. 110. S. 254.
3) Dictionn. chim. Wurtz. 1868. S. 320.
4) Ber. deutsch. chem. Ges. 1873. B. 6. S. 825.
5) Progrès de l'industrie des matières colorantes p. Wurtz. 1876. S. 103.
6) Dictionn. chim. Wurtz. Suppl. S. 164.

dringend erscheinen. Aber erst 1874 gelang Monnet und Reverdin[1]) die Auffindung eines ungefährlichen Darstellungswegs, indem dieselben sich das Chlormethyl dienstbar zu machen verstanden und an Stelle des Methylnitrats mit Methylviolett in Reaktion zu bringen wussten. Wie dies geschehen kann, haben Wurtz[2]), Ch. Girard und A. Kopp[3]), Richard Meyer[4]) bezw. P. Monnet und Rob. Nietzki[5]) geschildert.

Ob das Verfahren nur locale oder allgemeine Anwendung erfahren hat, ist eine offene Frage.

Der Verbrauch an Methylgrün ist seit der Entdeckung des Malachitgrün mit jedem Jahre geringer geworden. Heute dürfte wenig mehr fabricirt und verfärbt werden.

Fabrikation.

Zur Darstellung des Grün ist ein Chlormethyl-Entwickler und ein Kessel zur Aufnahme der Ingredienzen nöthig. Ersterer gestattet, die erforderliche Menge Chlormethyl zur Wirkung gelangen zu lassen.

Im Gusskessel löst man zunächst das Methylviolett in Holzgeist auf und bringt die Temperatur der Lösung auf 40°. Dann leitet man einen schwachen Strom von Chlormethyl ein, während gleichzeitig durch Zusatz von Natronlauge die Flüssigkeit während der ganzen Operation neutral erhalten wird. Nach Beendigung des Einleitens destillirt man den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser auf und fällt nicht in Reaktion getretenes Violett mit Kochsalz und kohlensaurem Kalk aus. Aus dem Filtrate lässt man den Farbstoff, unter Zusatz von Chlorzink, sich als Chlorzinkdoppelsalz langsam ausscheiden.

Hexamethyl-Pararosanilin-Aethylbromid.

(Aethylgrün.)

Ein Analoges des Methylgrün wurde von Holliday[6]) entdeckt und durch Einwirkung von Bromäthyl auf Methylviolett dargestellt. Das in den Handel kommende Präparat besteht wesentlich aus den Bromäthylaten des Penta- und Hexamethylrosanilins, bezw. auch des Pentamethyläthyl-Pararosanilins.

Phenylirte Triamidotriphenylkarbinole.

Während vom Rosanilin drei phenylirte Abkömmlinge charakterisirt und auch im Grossen dargestellt worden sind, kennt man vom Pararosanilin nur das entsprechende di- und triphenylirte Derivat. Ein Monophenyl-Pararosanilin ist zur Stunde nicht isolirt. Das Vorhandensein einer ganzen Reihe prächtiger violetter, allen Ansprüchen Genüge leistender Farbstoffe macht eben die Schaffung neuer,

---

[1]) Monit. scientif. 1878. S. 124.

[2]) Progrès de l'industrie des matières colorantes p. Wurtz. 1876. S. 106.

[3]) Dictionn. chim. Wurtz. Suppl. S. 165.

[4]) Die künstlich erzeugten organ. Farbstoffe v. R. Meyer. 1880. S. 663.

[5]) Organische Farbstoffe v. R. Nietzki. 1886. S. 78.

[6]) Engl. Pat. v. 10. Mai 1866; vgl. auch Tabellarische Uebersicht der künstl. organ. Farbstoffe v. Schulz u. Julius. 1888. S. 49.

ähnlich oder gleich färbender Materien, wie sie das Mono- und auch das Diphenyl-Pararosanilin darstellen, unnöthig und verleiht einer derartigen Farbsubstanz nur dann ein technisches Interesse, wenn der Darstellungsweg ein solch leichter ist, dass er dieselbe zum Durchgangs- resp. Zwischenprodukte für die Erzeugung eines höheren Gliedes der Reihe befähigt. Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, gewinnt auch das diphenylirte Pararosanilin an Betrachtungswerth. Wirkliche Bedeutung kommt aber nur dem Triphenyl-Pararosanilin zu, das, obgleich bis dahin ebenfalls schwierig bereitbar, doch in Folge seiner hervorragenden tinctoriellen Eigenschaften ein Färbemittel ersten Ranges ist. Die leichte Ueberführbarkeit des triphenylirten Pararosanilins in prächtige Säurefarbstoffe: in Mono-, Di- und Trisulfosäuren macht den Farbstoff zu einem wichtigen Zwischenprodukt und garantirt ihm auch die Zukunft.

Diphenyl-Triamidotriphenylkarbinol.

(Diphenyl-Pararosanilin.)

Dieser Farbstoff wurde von A. W. Hofmann[1]) im Jahre 1864 nach dem Verkochen eines Paratoluidin-Diphenylamin-Gemisches mit Arsensäure im Reaktionsprodukte aufgefunden. Später wurde die Farbe in derselben Weise auch von R. Meldola[2]) bereitet. In neuerer Zeit dachte Otto Fischer[3]) an die Möglichkeit einer technischen Verwendung des Farbstoffs, welchem Gedanken er durch Einreichung eines Patentes in Berlin Ausdruck verlieh. Nach diesem Professor erhält man das Violett durch Kondensation von p-Nitrobittermandelöl mit Diphenylamin, Reduktion der gebildeten Nitroleukobase und Oxydation des Diphenyl-Triamidotriphenylmethan zum Karbinol.

Bis dahin hat der theure Farbstoff eine Bedeutung nicht erlangen können. Immerhin ist es nicht ausgeschlossen, dass er als Durchgangsprodukt für Triphenyl-Pararosanilin dann gebraucht und fabricirt werden dürfte, wenn seine Darstellung keine allzu grossen Schwierigkeiten mehr bereitet.

Verfahren.

5 Th. p-Nitrobittermandelöl, 12 Th. Diphenylamin und 12 Th. Chlorzink werden so lange auf 100° erwärmt, bis der Aldehydgeruch sich nicht mehr bemerkbar macht.

Dann wird die Schmelze zur Abtrennung des Metallsalzes mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und das grüngelbe Kondensationsprodukt mit einer concentrirten Lösung von Zinnchlorid so lange erhitzt, bis eine durch Wasser abgeschiedene Probe sich leicht in Alkohol löst.

Nach dem Vermischen mit Wasser wird das niedergeschlagene Zinnsalz in die freie Amidobase übergeführt und letztere durch Erhitzen mit Quecksilbersalzen, mit Arsensäure oder mit Nitrobenzol, Eisenchlorür und Salzsäure in das Karbinol umgewandelt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. B. 132. S. 160.
[2]) Chem. News. B. 47. S. 133 u. S. 146.
[3]) Deutsch. Pat. Nr. 16,707 v. 1. Febr. 1881.

Triphenyl-Triamidotriphenylkarbinol.

(Azulin, Azurin, Diphenylaminblau, Pararosanilinblau.)

Obwohl das Vorhandensein eines symmetrischen Triphenyl-Triamidotriphenylkarbinols:

$$C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot N<^{H}_{C_6H_5} \\ - C_6H_4 \cdot N<^{H}_{C_6H_5} \\ - C_6H_4 \cdot N<^{H}_{C_6H_5} \\ - OH \end{cases}$$

bezw. eines seiner Salze weder im „Azulin", noch im „Pararosanilinblau" nachgewiesen ist, so nimmt man doch auf Grund der Entstehungsweise dieser Farbsubstanzen mit einem gewissen Rechte an, dass sie ebenso wie das „Diphenylaminblau" das symmetrisch construirte Triphenyl-Triamidotriphenylkarbinol als wesentlichsten Bestandtheil enthalten.

Ist dies wirklich der Fall, so muss die Darstellung des Triphenyl-Pararosanilins aus Handels-Rosolsäure als die längst bekannteste gelten. Die Ehre der Entdeckung des Farbstoffs käme dem lyoneser Chemiker Rigoud[1]) zu. Wird nämlich die Rosolsäure des Handels, resp. dessen hier allein in Frage kommender Bestandtheil, das Aurin, mit Ammoniak unter Druck erhitzt, so entsteht unter theilweisem Ersatz der Hydroxylgruppen durch NH_2-Gruppen ein Körper, der in der Mitte zwischen Aurin und Pararosanilin steht und dessen Bildung vielleicht im Sinne folgender Gleichung vor sich geht:

$$C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot OH \\ - C_6H_4 \cdot OH \\ - C_6H_4 \cdot OH \\ - OH \end{cases} + 2H \cdot NH_2 = 2H_2O + C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot OH \\ - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - OH \end{cases}$$

Das Reaktionsprodukt zwischen Rosolsäure und Ammoniak, welches ehemals unter dem Namen „Péonine" im Handel vorkam, enthielt ohne Zweifel eine derartig constituirte Substanz.

Dies „Päonin" gab beim Kochen mit Anilin das sogenannte „Azulin", dessen hauptsächlichster Bestandtheil wohl gemäss dieser Gleichung:

$$C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot OH \\ - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - OH \end{cases} + 3C_6H_5 \cdot NH_2 = 2NH_3 + H_2O + C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot N<^{H}_{C_6H_5} \\ - C_6H_4 \cdot N<^{H}_{C_6H_5} \\ - C_6H_4 \cdot N<^{H}_{C_6H_5} \\ - OH \end{cases}$$

entsteht und Triphenyl-Triamidotriphenylkarbinol ist.

---

[1]) Vergl. Bolley, Handbuch der chem. Technologie. B. 5. S. 320.

Sieben Jahre später, im Jahre 1867, wurde die Farbsubstanz von R. Brimeyr[1]) durch Erhitzen von Oxalsäure mit Diphenylamin dargestellt, nachdem Ch. Girard und de Laire[2]) kurz vorher der Erhalt des Produktes aus einem Diphenylamin-Tolylphenylamin-Gemisch durch Dehydrirung mit Zweifachchlorkohlenstoff gelungen war:

$$C\begin{cases}-C_6H_4\cdot N{<}^{H}_{C_6H_5}\\-H\\-H\\-H\end{cases}+2H\cdot C_6H_4\cdot N{<}^{H}_{C_6H_5}+6Cl=5HCl+C\begin{cases}-C_6H_4\cdot N{<}^{H}_{C_6H_5}\\-C_6H_4\cdot N{<}^{H}_{C_6H_5}\\-C_6H_4\cdot N\begin{matrix}H\\-C_6H_5\\Cl\end{matrix}\\-___/\end{cases}$$

Diese Methode hat aber nie zur industriellen Bereitung des Diphenylaminblaus gedient, weit rationeller war es, dasselbe aus Diphenylamin und Oxalsäure zu erzeugen. Man nimmt an, dass die Blaubildung im Sinne der Gleichung:

$$C\begin{cases}-OH\\=O\\-CO_2H\end{cases}+3H\cdot C_6H_4\cdot N{<}^{H}_{C_6H_5}=2H_2O+CO+C\begin{cases}-C_6H_4\cdot N{<}^{H}_{C_6H_5}\\-C_6H_4\cdot N{<}^{H}_{C_6H_5}\\-C_6H_4\cdot N{<}^{H}_{C_6H_5}\\-OH\end{cases}$$

erfolgt, also analog der Bildung des Aurins. Das beim Prozesse nebenbei auftretende Formo-Diphenylamin mag zum Versuche angeregt haben, den Farbstoff auch aus diesem Körper zu produciren. In der That kann er aus dem Formodiphenylamin, wie aus jedem anderen organischen Säureamid des Diphenylamins mit Oxalsäure erhalten werden. Diese modificirte Bereitungsweise bietet aber keinerlei Vortheile, sie hat aber ebenfalls zur industriellen Darstellung des Blaus gedient.

In neuester Zeit hat man das Präparat nach der alten Phenylirungsmethode von Ch. Girard und G. de Laire aus Pararosanilin im Grossen dargestellt:

$$C\begin{cases}-C_6H_4\cdot NH_2\\-C_6H_4\cdot NH_2\\-C_6H_4\cdot NH_2\\-OH\end{cases}+3C_6H_5\cdot NH_2=3NH_3+C\begin{cases}-C_6H_4\cdot N{<}^{H}_{C_6H_5}\\-C_6H_4\cdot N{<}^{H}_{C_6H_5}\\-C_6H_4\cdot N{<}^{H}_{C_6H_5}\\-OH\end{cases}$$

Diese Erzeugungsweise hat das ältere Diphenylaminverfahren fast vollständig entbehrlich gemacht. Ob das Verfahren sich halten kann, hängt vom Preise des Parafuchsins ab. Gelingt es, dieses zu einem einigermassen annehmbaren Preise zu fabriciren, so wird binnen kurzer Zeit das triphenylirte Pararosanilin das Triphenylrosanilin verdrängt haben.

1. Rosolsäureverfahren.

Geschichtliches.

Wie A. Wurtz[3]) mittheilt, fällt die Entdeckung des Verfahrens in die ersten Monate des Jahres 1860. Bis 1862 ist dasselbe geheim[4]) gehalten worden und erst

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. B. 185. S. 49.

[2]) J. B. 1867. S. 963.

[3]) Rapports du Jury international de l'exposition de Londres. 1862. B. 1. S. 302.

[4]) Reports of the Juries by A. W. Hofmann. 1863. S. 135.

das Patent von Guinon, Marnas und Bonnet[1]), in deren Laboratorium die Erfindung gemacht worden sein soll, gab Aufklärung über die Fabrikation des „Azuline“ benannten Präparates. Eine Zeit lang wurde die Entdeckung des Blaus Jules Persoz zugeschrieben, dies ist aber von Rigoud[2]), der sie als sein Eigenthum vindicirte, bestritten worden. Auf der Londoner Weltausstellung vom Jahre 1862 ist das Azulin ausgestellt gewesen und hat bei dieser Gelegenheit als Rivale des Anilinblau eine gewisse Sensation erregt. Obgleich längere Zeit in den Färbereien gerne und in bedeutenden Mengen angewendet, ist es schliesslich vom brillanteren Rosanilinblau verdrängt worden.

Willm[3]) hat den Farbstoff in seinen Eigenschaften studirt und auch zu analysiren gesucht. Brauchbare Resultate hat dieser Chemiker nicht erhalten. Später ist das Azulin von Erhardt[4]) mit ähnlichem Erfolge untersucht worden.

Fabrikation.[5])

1 k Rosolsäure und 2,5 k Ammoniak werden im Autoklaven 3 St. lang auf 150° erhitzt. Man erhält so das amidirte Produkt, das „Päonin“. Behufs Ueberführung in Blau werden 5 Th. desselben mit 6—8 Th. Anilin mehrere Stunden auf den Siedepunkt des Alkaloids erhitzt. Es resultirt das rohe Blau, dem man beigemengtes Anilin und unverändertes Ausgangsmaterial durch successives Waschen mit heisser Naphta und kaustischem Alkali entzieht.

Durch Behandlung mit Säuren, z. B. mit heisser und verdünnter Schwefelsäure, entsteht das Sulfat. Dasselbe wird gesammelt, getrocknet und gepulvert.

2. Diphenylaminverfahren.

I. Die Blauschmelze.

Geschichtliches.

Das Triphenyltriamidotriphenylkarbinol wurde aus Diphenylamin und Oxalsäure zuerst von Rudolf Brimeyr[6]) dargestellt. Nach ihm bereitet man das Blau durch 3—5stündiges Erhitzen von 1 Th. Diphenylamin mit 1 Th. Oxalsäure auf 110—120°. Aehnliche Angaben über die Darstellung der Blauschmelze machen auch A. Kopp und Ch. Girard[7]). Danach wird dieselbe durch 20stündiges Schmelzen von 28 k Diphenylamin mit 28 k Oxalsäure bei 130° erhalten. E. Willm und Ch. Girard[8]) stellten später das Rohblau durch Einwirkung von Oxalsäure auf Formodiphenylamin dar, indem sie 2 k der ersteren Substanz mit 1 k der letzteren während 20—24 St. im emaillirten Gusskessel auf 110—120° erwärmen. Nach Paul Schoop[9]) (1887) fabricirt man das Blau durch 8—9 Stunden langes Erhitzen von 25 k Diphenylamin mit 50 k Oxalsäure auf 125—132°. Die Mittheilungen dieses Chemikers zeichnen sich durch Ausführlichkeit aus.

---

[1]) Rep. chim. appl. 1862. S. 450.

[2]) Vergl. Handbuch der chem. Technologie v. P. Bolley. B. 5. S. 321.

[3]) Arch. Pharm. B. 11. S. 481; J. B. 1877. S. 1233.

[4]) Bull. soc. ind. Mulhouse. 1861. S. 513; Polyt. Centralbl. 1862. S. 332.

[5]) Rep. chim. appl. 1862. S. 450 u. Reports of the Juries by A. W. Hofmann. London 1863. S. 135.

[6]) Dingl. polyt. Journ. B. 185. S. 49.

[7]) Dictionn. chim. Wurtz. Suppl. S. 163.

[8]) Dingl. polyt. Journ. B. 221. S. 192.

[9]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1887. S. 215 u. 241.

Schmelze.[1])

Zur Ausführung der Schmelze dient ein mit gut arbeitendem Rührwerk versehener, durch direkten Dampf heizbarer kupferner Doppelkessel. Der Deckel dieses Gefässes besitzt ausser der, der Rührwelle Eingang gestattenden Stopfbüchse noch eine verschliessbare Arbeitsöffnung. Der Ingredienzmischraum steht durch einen Abzug mit einem Holzfass und dieses mit dem Schornstein in Verbindung. Werthvolle Sublimate werden durch diese Anordnung der Apparate im Bottich zurückgehalten und schädliche Dämpfe dem Schornstein zugeführt.

Zwei solcher Schmelzapparate dienen zum Blauschmelzen. Behufs Ausführung der Operation kommen in jeden der beiden Kupferkessel 25 k Diphenylamin. Dasselbe wird zunächst geschmolzen, indem man ca. 110° heissen Dampf in den Heizraum eintreten lässt. Zum völlig flüssigen Amin streut man unter fortwährendem Umrühren im Laufe einer Stunde 50 k Oxalsäure. Während des Eintragens der Säure erhöht man langsam die Temperatur, so zwar, dass kurz nach vollendeter Mischung das Thermometer 125° und bald darauf 130—132° zeigt. Diese Schmelzwärme wird dann 8—9 St. erhalten.

Schon nach kurzer Zeit der Erwärmung wird das Gemisch unter andauernder Entwicklung von Wasserdampf, Kohlensäure und Kohlenoxyd grünblau, dann geht die Farbe in Dunkelblau, schliesslich in Schwarzblau über.

So stellt man das Blau dar, wenn es in Sulfosäuren übergeführt werden soll. Wird Blau zur direkten Verwendung fabricirt, so erhitzt man die Schmelze statt auf 130—132° nur auf 125—127°, arbeitet aber im Uebrigen wie oben angegeben wurde. Das in dieser Weise erhaltbare Spritblau hat einen frischeren Ton, ist aber auch etwas röthlicher als das zur Sulfurirung bestimmte und bei höherer Temperatur erzeugte Produkt.

II. Die Reinigung des Rohblau.

Geschichtliches.

Es ist einleuchtend, dass bei der grossen Aehnlichkeit zwischen „Tolylphenylaminblau“ und „Diphenylaminblau“, gleich bei Beginn der fabrikatorischen Herstellung des letzteren, daran gedacht wurde, diesen Farbstoff nach denselben Methoden zu entschmutzen, welche beim durchgebildeten Tolylphenylaminblaureinigungsverfahren zum Ziele führten. Die Aehnlichkeit in den Verunreinigungen, von welchen die der Schmelze entstammenden Rohblau befreit werden müssen, um für Färbereizwecke brauchbar zu werden, forderte noch mehr zur Anwendung der im Anilinblau- und Tolylphenylaminblaubetriebe giltigen Regeln und Kunstgriffe auf.

Von den verschiedenen im Laufe der Zeit in den letzt angeführten Blaubetrieben ausgebildeten Reinigungsmethoden haben namentlich zwei auch eine Ausübung im Diphenylaminblaubetriebe erfahren, aus diesen beiden heraus hat sich dann durch Kombination eine dritte entwickelt, welche schliesslich wiederum modificirt, längere Zeit Anwendung erfuhr und bis in die neueste Zeit im Gebrauche war.

Nach der ältesten Methode reinigte man die durch Wasser von Oxalsäure befreite, dann getrocknete und auf mechanischem oder chemischem Wege fein vertheilte Schmelze durch Waschen mit Benzol, Auflösen in Anilin und Fällen der anilinischen Lösung durch Salzsäure.

---

[1]) Vergl. Schoop, l. c.

Nach der anderen Reinigungsmethode wurde das mit Wasser entoxalsäuerte Produkt in Alkohol gelöst, dann die an die Base chemisch gebundene Säure mit alkoholischem Alkali neutralisirt und die alkoholische Blaubasenlösung von in Alkali unlöslichem Schmutz abfiltrirt. Aus dem die Base gelöst enthaltenden, absolut klaren Filtrate wurde der Farbstoff mit Salzsäure in fein vertheiltem Zustande abgeschieden und durch Filtration gewonnen.

In der Folge hat man die beiden Reinigungsmethoden combinirt und hat, wie Willm und Girard[1]) berichten, die Schmelze mit Benzol gewaschen, dann in Alkohol gelöst, mit der nöthigen Menge Alkali versetzt, filtrirt und die Farbsubstanz mit Säure aus dem Filtrate ausgefällt. Nach Girard und A. Kopp[2]) setzt man beim Waschen des Blaus mit Benzol, diesem etwas Alkohol zu und führt die Reinigung wie folgt aus:

Die (aus 28 k Diphenylamin und 28 k Oxalsäure dargestellte) Schmelze wird zunächst mit kochendem Wasser entsäuert, dann in einem Rührapparat mit einer Mischung von 20 l (aus gleichen Theilen Benzol und Toluol bestehendem) Benzin und 3 l Alkohol während einer Stunde durchgerührt. Nach dem Vermischen mit 100 l Benzin lässt man absitzen, decantirt die Flüssigkeit und behandelt den Rückstand mit 20 l Alkohol und 200 l Benzin. Hierauf wird auf 30—40 ° erwärmt, von Neuem 200 l Benzin zugegeben und so lange das Produkt durchgearbeitet, bis der Farbstoff in ein feines Pulver verwandelt ist. Letzteres wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Um es weiter zu reinigen, wird das Produkt in alkoholischer Lösung mit Natronhydrat in die freie Base übergeführt und letztere mit Salzsäure ins Chlorhydrat verwandelt, welches ausfällt und gesammelt wird.

An die Stelle der Benzinwäsche ist später, wie P. Schoop[3]) berichtet, eine Reinigung mit Alkohol getreten. Man löste die von Oxalsäure befreite Schmelze in Alkohol auf und schied aus der alkoholischen Blaulösung den Farbstoff mit Salzsäure aus. Die weitere Reinigung des Farbstoffs, welche Schoop ausführlich schildert, geschieht nach der zuerst von Willm und Girard[3]) beschriebenen Weise.

Reinigung.

Sobald die Schmelze gar ist, wird derselben durch eine erschöpfende Behandlung mit heissem Wasser alle beigemengte Oxalsäure entzogen. Man bringt zu dem Zweck 60 l heisses Wasser in den Schmelzkessel und kocht dort die Masse ca. 15 Minuten lang. Währenddem hat man in einer nebenanstehenden kupfernen Doppelpfanne 100 l Wasser zum Kochen gebracht. Dazu schöpft man den Inhalt des Schmelzkessels. Dann füllt man die Pfanne mit Wasser auf, rührt 10 Minuten lang durch und lässt absitzen. Nach halbstündigem Stehen wird die klare Oxalsäurelösung in einen nebenanstehenden Holzbottich möglichst vollkommen abgezogen. Zum Rückstande gibt man frisches Wasser und arbeitet denselben mit einem Holzrührer so lange durch, bis er ein vollständiges Abziehen der sauren Flüssigkeit gestattet. Es verbleibt dann das Rohblau als zähe — mit Diphenylamin, Formodiphenylamin u. s. w. verunreinigte — Masse von schwarzblauem Aeussern. Zwei in dieser Weise von Oxalsäure befreite Schmelzen werden behufs weiterer Reinigung vereinigt und zunächst in einem mit Rührwerk ausgestatteten Doppelkessel auf 55 ° erwärmt, d. h.

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. B. 221. S. 192 u. Wagn. J. B. 1876. S. 996.
[2]) Dictionn. chim. Wurtz. Suppl. S. 163.
[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1887. S. 215 u. 241.

zum vollständigen Zerfliessen gebracht. Zum dünnen Fluss giesst man 15 k Alkohol von 96 %, mischt gut durch und schöpft den Kesselinhalt in 175 k 96 % Alkohol unter Umrühren ein. Den Kessel spült man mit 10 k Alkohol nach, gibt letzteren zur Hauptmasse und fügt zur alkoholischen Blaulösung so lange Salzsäure zu, bis eine filtrirte Probe nur noch hellblau gefärbt erscheint. Je nachdem man nach kürzerer oder längerer Pause abfiltriren will, nimmt man zur Fällung 6 oder 8 l Säure. Besser ist es, möglichst wenig Salzsäure zu nehmen und das Gemisch 12 St. lang stehen zu lassen. Man filtrirt darauf durch ein Baumwollfilter und gibt dem ausgeschiedenen Farbstoff nochmals in 100 l Alkohol zurück. Nach 5 Minuten langem Durchrühren lässt man wieder einige Stunden absitzen und filtrirt nochmals.

Den Inhalt des Filters schöpft man in einen zur alkalischen Auflösung des Farbstoffs bestimmten, mit Rührwerk versehenen, gusseisernen Doppelkessel, den man zuvor mit 100 k 96 % Alkohol angefüllt hat. Die Masse wird verrührt und der Alkohol bis nahe zum Sieden erhitzt. Dann gibt man allmählich von einer alkoholischen Natronlösung — die man sich durch Auflösen von 12,5 k Natron in 100 k Alkohol bereitet hat — so lange zu, bis ein in die Basenlösung eingetauchter Glasstab hellroth gefärbt erscheint und diese Farbe nicht mehr in Blau umschlägt. Hierzu sind 7—8 l Lauge von der angegebenen Stärke nöthig. Man rührt schliesslich noch eine Stunde lang durch, indem man immer nur so viel Dampf in den Heizmantel des Apparates einströmen lässt, als zur Handwarmhaltung des sich dicht über dem Deckel des Kessels befindlichen Theiles des Rückflusskühlers nöthig ist.

Damit begleitende Verunreinigungen sich vollständig absetzen, bezw. Zeit zum Ausscheiden haben, wird die kaustisch alkoholische Auflösung 24—36 St. im Kessel der Ruhe überlassen. Die vollständig abgeklärte Flüssigkeit wird darauf vom Bodensatze abgeschöpft bezw. abgehebert und in einen, im Wasserbade stehenden, emaillirten Kessel abfiltrirt.

Nachdem man die Basenlösung auf 55° angewärmt hat, gibt man so viel rohe Salzsäure — gewöhnlich 2—3 l — zu, bis ein in die Flüssigkeit getauchter Streifen Filtrirpapier nur noch hellblau durch den Auslauf gefärbt wird. Dann lässt man bis auf 25° abkühlen und filtrirt das Präcipitat von der alkoholischen Mutterlauge ab. Es wird gepresst und getrocknet.

Das aus dem schwach kaustischen Alkohol ausgeschiedene graue Pulver wird von mehreren Operationen angesammelt, um vereint nochmals mit Alkohol gereinigt zu werden. Man gewinnt daraus noch etwas Blau. Ebenso werden die sauren alkoholischen Diphenylaminlösungen 24—48 St. stehen gelassen, ehe sie auf das Amin weiter verarbeitet werden, weil aus denselben sich nachträglich noch etwas Farbe absetzt.

Die Ausbeute an Spiritusblau beträgt 8—10 %. Das nach dem Verfahren erhaltbare Fabrikat stellt ein violettrothes Pulver dar.

III. Die Aufarbeitung der Rückstände.

In Anbetracht der geringen Ausbeute an Farbstoff ist es ohne Weiteres klar, dass die Rentabilität des Diphenylaminblaubetriebes von der vollständigen Regeneration der nicht in Reaktion getretenen Materialien, sowie von der Wiedergewinnung des zur Blaureinigung verwendeten Weingeists abhängig ist. Der Zurückerhalt dieser Chemikalien muss ausserdem in einem solchen Grade der Reinheit geschehen, dass

diese Substanzen ohne irgendwelche Betriebsstörungen zu veranlassen, wieder in den Kreislauf der Fabrikation eintreten können.

1) Die Natur der Residuen.

Bei der Fabrikation von Blau bekommt man an verwerthbaren Abfällen stets:

a) oxalsaure Waschwasser:
- α) eine wässerige oxalsäurereiche Lösung,
- β) eine wässerige oxalsäurearme Lösung;

b) alkoholische Diphenylaminlösungen:
- α) einen schwach salzsauren, Diphenylamin reichen und undefinirte Stoffe gelöst enthaltenden Alkohol,
- β) einen wenig verunreinigten Waschweingeist,
- γ) einen schwach salzsauren, wenig verunreinigten Spiritus.

2. Die Verarbeitung.[1]

a. Die Wiedergewinnung der Oxalsäure aus den Waschwässern.

Zur Wiedergewinnung der Oxalsäure aus den sauren Lösungen dient ein Kasten zum Wasserverdampfen und ein Bottich zum Auskrystallisiren der concentrirten Säurelösungen. Im Abdampfkasten liegt eine Bleischlange, welche mit der Dampfleitung und mit einem Kondensationstopfe in Verbindung steht. Dem Kasten unterstellt ist eine ausgebleite Bütte von Holz, in der die concentrirte und filtrirte Säurelösung der Krystallisation überlassen bleibt.

Wie schon erwähnt, bekommt man bei der nassen Behandlung der Blauschmelze zwei verschiedene Auszüge, einen oxalsäurereichen, welcher beim Abkochen der Schmelze und einen oxalsäurearmen, der beim Waschen derselben erhalten wird.

Das säurereiche Waschwasser wird im Abdampfbottich bis zur genügenden Koncentration eingeengt und in den unteren Bottich abfiltrirt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich dann die Oxalsäure in Krystallen aus. Die von der Ausscheidung abgezogene Mutterlauge gibt man in den Koncentrirbottich zurück und dampft sie mit dem oxalsäurereichen Auszuge einer folgenden Schmelze ab. Um möglichst wenig Wasser verdampfen zu müssen, nimmt man an Stelle von frischem Wasser zur Extraktion der Schmelzen stets etwa ein Drittel der schwächer oxalsauren Waschflüssigkeiten. Die verbleibenden zwei Drittel dampft man mit den oxalsäurereichen Wässern ab.

52—54 % der verschmolzenen Oxalsäure können wiedergewonnen werden.

b. Wiedergewinnung von Alkohol und Diphenylamin.

α. Trennung von Alkohol und Basis.

Zur Trennung von Alkohol und Diphenylamin dient ein mit Rührwerk versehenes Druckfass und ein mit Kühlvorrichtung verbundener Destillator. Man nimmt zweckmässig die Alkohole von vier Reinigungen in Arbeit, vereinigt dieselben in dem Rührdruckfass und macht mit Natronlauge alkalisch. Die schwach alkalische Lösung, welche ca. 180 k Diphenylamin in 1600 k Alkohol gelöst enthält — drückt man mittels comprimirter Luft in den ca. 4000 l fassenden Destillationskessel. Aus

[1]) Vergl. auch Schoop, l. c.

diesem wird der Weingeist vollkommen in einen unter dem Kühler liegenden Montejus abdestillirt. Dann füllt man die Destillationsblase zur Hälfte mit Wasser auf, kocht etwa 1 St. lang und überlässt den Sud der Ruhe. Das Diphenylamin scheidet sich ab und wird abgezogen. Die im Kessel verbleibende warme Brühe, welche noch Diphenylamin suspendirt enthält, lässt man erkalten und gewinnt die Basis durch Filtration.

β. Die Rectification des Diphenylamins.

Zur Abtrennung des Diphenylamins von seinen hochmolekularen Begleitern benutzt man seine Flüchtigkeit im überhitzten Wasserdampf.

Die hierbei zur Verwendung kommende Apparatur ist der Fettsäureindustrie entnommen und genau so aufgebaut wie diejenige, welche zur Destillation von Stearinsäure dient. Der Apparat besteht aus dem Ueberhitzer, dem Destillationskessel und dem Kondensator.

Der Ueberhitzer, ein in einem Ofen befindliches und die Feuerzone desselben in mehreren Windungen durchziehendes Eisenrohr, steht einerseits mit der Dampfleitung, anderseits mit dem das Rohdiphenylamin enthaltenden Abtreibkessel in Verbindung. Letzterer ist über einem Herde eingemauert. Im Deckel des Kessels befindet sich ausser der Oeffnung für den eintretenden Wasserdampf noch eine Hülse für das Thermometer.

Das von den Wasserdämpfen entführte Diphenylamin verdichtet sich sammt jenen in einem Kühler, dessen lichte Weite eine Verstopfung schwer bezw. fast unmöglich macht, da er durch Wasser von 40—50^0 umspült wird. In die Vorlage rinnt Wasser und Diphenylamin.

Soll der Apparat in Funktion gesetzt werden, so heizt man — am besten des Morgens — den mit Rohdiphenylamin (aus acht Schmelzen) beschickten Kessel an. Nach etwa 1½ St. ist die Temperatur des Kesselinhaltes auf ca. 130^0 gestiegen und nun muss auch der zur Dampfüberhitzung dienende Ofen angefeuert werden. Währenddem erreicht das Thermometer 230^0. Bei diesem Punkt lässt man Dampf in den Destillationskessel eintreten, worauf die Destillation beginnt.

Den Vorlauf des übergehenden Amins fängt man für sich auf und wechselt die Vorlage erst dann, wenn eine zum harten Brocken erstarrende Probe sich nicht mehr fettig anfühlt. Die letzten Destillatsantheile, der Nachlauf, wird getrennt aufgefangen und zwar beginnt man mit seiner Abtrennung dann, wenn ein Muster des Destillats fettig und nicht hart erstarrt.

Der vereinigte Vor- und Nachlauf wiegt ca. 6 k, das reine Produkt 172—174 k: 85—88 % vom angewandten Diphenylamin werden demnach wiedergewonnen.

γ. Die Rectification des Weingeists.

Zur Entwässerung des dünnen Alkohols dient ein Kolonnenapparat. Derselbe steht einerseits mit dem Reservoir für Dünnsprit, anderseits mit zwei Reservoirs zur Aufnahme des Destillats in Verbindung. Aus letzteren kann der hochprocentige Alkohol wieder nach dem Verbrauchsorte geleitet werden.

Behufs Rectification drückt man den wässerigen Weingeist in den Destillator und verarbeitet ihn dort auf 96—97 % Alkohol.

3. Pararosanilinverfahren.

Wie schon erwähnt, ist in neuerer Zeit das Triphenyl-Pararosanilin auch aus Pararosanilin bezw. dessen Salzen durch Einwirkung von Blauöl fabricirt worden.

Bei der grossen Aehnlichkeit, den das Ausgangs- und Endprodukt der Reaktion mit dem Rosanilin und Anilinblau haben, ist es nicht zu verwundern, dass man, als das Parafuchsin fabrikatorisch bereitet werden konnte, dieses zu phenyliren suchte.

Nach einem der Rosanilinphenylirung nachgebildeten, aber etwas modificirten Prozesse gelingt der Erhalt eines Blaus, das alle Eigenschaften mit dem Diphenylaminblau theilt und offenbar mit diesem identisch ist.

Sulfosäuren des Triphenyl-Pararosanilins.

Der Umstand, dass der in Wasser unlösliche Indigo mit Schwefelsäure wasserlöslich gemacht werden kann, hatte seiner Zeit zur Bereitung der Sulfosäuren des Rosanilinblau Anstoss gegeben. Angesichts der grossen Aehnlichkeit zwischen letzterem und Triphenyl-Pararosanilin ist es nicht zu verwundern, wenn man dieses zur Erreichung desselben Zweckes denselben Einwirkungen der aufschliessenden Säure aussetzte, welche beim Rosanilinblau zur gelungenen Darstellung werthvoller Farbpräparate geführt hatten. Man erhielt hierbei Diphenylaminblau-Mono-, Di- und Tri-Sulfosäure, wenn man unter Verhältnissen arbeitete, bei welchen man im Grossen die entsprechenden Derivate des älteren Blaus erzeugte.

Da, wie schon erwähnt, bei der als Vorbild dienenden Rosanilinblausulfosäurenfabrikation die günstigsten Entstehungsbedingungen und Bildungsverhältnisse der einzelnen Anilinblausulfosäuren entwickelt und ermittelt wurden resp. werden mussten, um diesen Fabrikationszweig auf die heutige Höhe zu bringen, so soll auch bei Beschreibung der Darstellung dieser Sulfurationsstufen nicht ausschliesslich der spez. Verfahren gedacht werden, sondern es werden den letzteren in einleitender Weise die sowohl für Rosanilin- wie für Pararosanilinblau-Sulfurirung allgemein giltigen Regeln in ihrer Anwendung auf den gegebenen Fall vorausgeschickt. Bei Besprechung der Sulfosäuren des Pararosanilinblau dagegen werden nur spez. Vorschriften zur Herstellung der wesentlich aus Mono-, aus Di- oder aus Tri-Sulfosäuren resp. Gemengen derselben bestehenden Farbpräparate gegeben, ein mehr allgemeines Eingehen auf den Gegenstand der Behandlung wird unterlassen.

Was den Mechanismus der bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Triphenyl-Pararosanilin stattfindenden Reaktion in ihren einzelnen Stadien anbetrifft, so geben folgende Gleichungen darüber Aufschluss:

$$C_{35}H_{28}ON_3 + SO_4H_2 = H_2O + C_{35}H_{27}ON_3 \cdot SO_3H$$

$$C_{35}H_{27}ON_3 \cdot SO_3H + SO_4H_2 = H_2O + C_{35}H_{26}ON_3 <\begin{matrix} SO_3H \\ SO_3H \end{matrix}$$

$$C_{35}H_{26}ON_3 <\begin{matrix} SO_3H \\ SO_3H \end{matrix} + SO_4H_2 = H_2O + C_{35}H_{25}ON_3 \begin{matrix} \diagup SO_3H \\ -SO_3H \\ \diagdown SO_3H \end{matrix}$$

Da Pararosanilin und Rosanilin sehr schwer und nur durch rauchende Schwefelsäure sulfurirbar sind, so muss man annehmen, dass bei den phenylirten Amidotriphenylkarbinolen die Sulfogruppen nicht in den Triphenylkarbinolrest, sondern in die substituirenden Benzolreste eintreten und dass z. B. die Bildung der Triphenyl-Triamidotriphenylkarbinol-Monosulfosäure im Sinne folgender Gleichung erfolgt:

$$C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_5}\\-C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_5}\\-C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_5}\\-OH\end{array}\right. + HO-SO_3H = H_2O + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_5}\\-C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_5}\\-C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_4\cdot SO_3H}\\-OH\end{array}\right.$$

Die Idee, das Diphenylamin vor der Einführung des verkettenden C-Atoms zu sulfuriren, gab zur Ausführung des Experimentes Anlass, eine Triphenyl-Pararosanilintrisulfosäure durch Verschmelzen von Diphenylaminmonosulfosäure mit Oxalsäure zu erzeugen:

$$C\left\{\begin{array}{l}-OH\\=O\\-CO\cdot OH\end{array}\right. + 3H\cdot C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_4\cdot SO_3H} = CO + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_4\cdot SO_3H}\\-C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_4\cdot SO_3H}\\-C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_4\cdot SO_3H}\\-OH\end{array}\right. + 3H_2O$$

und in der That ist auch diese Methode zur Bereitung eines Wasserblaus in Paris längere Zeit in Ausübung gewesen.

Triphenyl-Triamidotriphenylkarbinolmonosulfosäure.

In direkter Anwendung der Methode, welche zur Darstellung der Alkaliblausulfosäure führt und unter Einhaltung der für die Wasserlöslichmachung von Rosanilinblau als günstig befundenen Bedingungen hat man auch die Monosulfosäure des Diphenylaminblaus von jeher bereitet.

Eine genaue Beschreibung des Verfahrens und der dabei in Anwendung kommenden Kunstgriffe ist P. Schoop[1]) zu verdanken.

Das Wesentliche seines Berichtes ist im Folgenden enthalten.

Fabrikation.

I. Die Sulfurirung.

Behufs Ueberführung des Spritblaus in Alkaliblau werden 10 k Blaumehl in 45 k Schwefelsäure von 66° B. allmählich eingestreut. Hierbei steigt die Temperatur der Masse auf 40—45°.

Zur Umwandlung von Sulfat in Sulfosäure erwärmt man schliesslich ca. 1½ St. lang auf 70—75°.

II. Die Fällung.

Sobald ein der Flüssigkeit entnommenes Müsterchen sich in kaltem Ammoniak mit grüner Farbe vollständig löst, giesst man die Schmelze in 4—5 Th. kaltes Wasser.

Dann filtrirt man und wäscht so lange mit Wasser nach, bis das ablaufende Waschwasser anfängt gefärbt abzufliessen.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. Heft 8 u. 9.

III. Das Löslichmachen.

Nach dem Aussüssen transportirt man den Farbstoffbrei in eine mit kaltem Wasser angefüllte Abdampfpfanne und erhitzt die Mischung zum Kochen. Zur Ueberführung ins Natronsalz gibt man so viel Natronlauge zu, bis alle Sulfosäurepartikelchen gelöst sind und ein in die Lösung getauchter Glasstab grünblau erscheint. Dazu sind 3 l einer 36,5 % NaOH haltigen Lauge nöthig.

IV. Die Fertigstellung.

Da ein Ueberschuss von Lauge die Schönheit des Farbstoffs alterirt, so macht man mit kohlensaurem Ammoniak die grau erscheinende Farbbrühe wieder blau. Dann wird unter mässiger Dampfzufuhr vorsichtig abgedampft. Sobald die Lösung concentrirter wird, begünstigt man die Verdampfung des Wassers durch Umrühren. Ist Syrupconsistenz erreicht, so schöpft man den Teig auf emaillirte Bleche und sticht dort die erhärtende Masse, zweckmässig vor dem Eintragen in den Heizraum, um, wodurch das Austrocknen erleichtert wird. Die trockenen Brocken kommen in die Kugelmühle. Als „Seideblau“ gelangt der Farbstoff in den Handel.

Das „Alkaliblau für Wolle“ wird bei etwas niederer Temperatur als das für Seide dargestellt und enthält demgemäss weniger Disulfosäure beigesellt als letzteres.

Man bereitet es wie folgt:

10 k Spritblau werden in 45 k Schwefelsäure von 66° B. eingetragen und 3 St. lang auf 60—65° erhitzt. Wenn eine Probe sich in kaltem Ammoniak nur unvollständig löst, eine Trübung hinterlässt, in warmem Ammoniakwasser aber klar löslich ist, so wird die Schmelze in Wasser gegossen und ebenso wie das vorher beschriebene Präparat fertiggestellt.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass je nach den Umständen, Zeit und Temperatur wechseln. Es lässt sich daher eine für alle Fälle giltige Vorschrift nicht geben. Hauptbedingungen des Gelingens sind: gutes Mischen, langsames Anwärmen und häufiges Probeziehen behufs Controlle des Fortschreitens der Reaktion.

Triphenyl-Triamidotriphenylkarbinoldisulfosäure.

Die fabrikatorische Darstellung dieses wasserlöslichen Blaus, welches den hauptsächlichsten Bestandtheil des „Baumwollblaus“ ausmacht, schilderte P. Schoop[1]) im wesentlichen wie nachsteht.

Fabrikation.

I. Die Sulfurirung.

Im angegebenen Falle wurden 20 k Spritblau rasch in 110 k 66grädige Schwefelsäure eingerührt. Die Operation wurde um 9 h 45 des Morgens begonnen und dann die Mischung langsam angewärmt, so dass 10 h 45 das Thermometer 85° und 11 h 15 95° anzeigte. Eine Probe löste sich jetzt beinahe vollständig in kaltem Wasser. Um 12 h 00, bei der Temperatur 100°, löste sich ein Muster klar in kaltem Wasser, um 2 h 30 konnte die Masse behufs Ausfällung des Farbstoffs mit Wasser vermischt werden.

---

[1]) l. c.

II. Die Fällung.

Die mit Wasser versetzte Masse wird über Nacht sich selbst überlassen, dann zapft man die Flüssigkeit oben ab und bringt den Niederschlag auf ein Filter.

Den Filterrückstand unterwirft man, nachdem die Flüssigkeit grösstentheils abgelaufen ist, einer mässigen Pressung.

III. Die Fertigstellung.

Behufs Abtrennung der anhaftenden Schwefelsäure bringt man die Presskuchen in eine, mit der genügenden Menge warmen Wassers angefüllte Bütte, worin sich das Blau auflöst. Man kocht mässig und gibt zur blauen Brühe so viel Kalkmilch, bis die Farbe in Grün umschlägt und ein in die Flüssigkeit getauchter Streifen Filtrirpapier farblos erscheint. Die Lösung des Kalksalzes filtrirt man von Gyps durch ein Baumwollfilter ab und kocht den Filterrückstand noch zweimal mit Wasser aus. Den letzten Auszug verwendet man zum Lösen der folgenden Partie Presskuchen.

Die farbstoffreichen Filtrate werden in einer eisernen Pfanne eingedampft und später mit so viel Ammoniumkarbonat versetzt, bis die Flüssigkeit blau geworden. Dann filtrirt man vom abgeschiedenen kohlensauren Kalk ab und concentrirt die Lösung des Ammonsalzes in einer Kupferpfanne.

Sobald der Pfanneninhalt dicklichte Consistenz annimmt, wird derselbe auf emaillirte Bleche gestrichen, in der Heizkammer getrocknet und schliesslich gemahlen. Die Ausbeute an Farbmehl beträgt ca. 22 k.

Triphenyl-Triamidotriphenylkarbinoltrisulfosäure.

Neben Disulfosäure findet sich die Trisulfosäure in Form des Ammonsalzes im „Baumwollblau". Ein Präparat, das wahrscheinlich diese Säure allein enthält, kann durch Erhitzen von Diphenylaminmonosulfosäure mit Oxalsäure dargestellt werden.

Nach dem abgekürzten Verfahren von G. de Laire[1]) kann der Farbstoff wie folgt bereitet werden:

Man erhitzt in einem emaillirten, eisernen Kessel eine Mischung von 2 Th. Diphenylamin, 4—6 Th. Oxalsäure und 1 Th. Schwefelsäure von 66° B. während 18—20 St. auf 130°. Nach dem Erkalten der Schmelze wird das Produkt mit kochendem Wasser extrahirt, mit Ammoniak neutralisirt und filtrirt. Auf dem Filter bleibt Diphenylamin. Aus dem Filtrat fällt man die Blausulfosäure durch Schwefelsäure. Hierbei geht Diphenylaminsulfosäure, der Begleiter des Blaus, in Lösung und kann regenerirt werden. Den Farbstoff wäscht man mit angesäuertem Wasser aus und führt ihn mit Ammoniak oder Natron in ein Salz über, dessen Lösung man abdampft und trocknet.

Schon vorher dargestellte Diphenylaminmonosulfosäure kann nach A. Wurtz[2]) in nachstehender Weise in „Säureblau" übergeführt werden:

Man erhitzt 1 Th. Diphenylaminsulfosäure mit 2 Th. Oxalsäure auf 130°. Nach Verlauf von 18—20 St. lässt man erkalten und gewinnt den Farbstoff in der oben mitgetheilten Art aus der Rohschmelze.

---

[1]) Monit. scientif. B. 5. S. 91 u. J. B. 1875. S. 1181. Vergl. auch: Dictionn. chim. p. Wurtz. Suppl. S. 163; Ch. Girard, Engl. Pat. Nr. 2347 v. 4. Juli 1874 u. Ber. deutsch. chem. Ges. 1876. B. 9. S. 641.

[2]) Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles. 1876. S. 135.

Tolyldiphenyl-Triamidotriphenylkarbinol.

(Tolylphenylaminblau.)

Nach den Arbeiten von A. W. Hofmann über die Genesis des Rosanilins und Rosanilinblaus war es ausser Zweifel gestellt, dass das Roth durch Zusammenziehen von 2 Mol. Toluidin und 1 Mol. Anilin unter dem Einflusse eines Dehydrirungsmittels und das Blau aus Rosanilin durch Phenylirung entsteht.

Die Erkenntniss dieser Thatsachen berechtigte zu der Hoffnung, dass das nämliche Blau auch durch Verarbeitung von 2 Mol. Phenyltoluidin und 1 Mol. Phenylanilin zu erzeugen sei. Die Reflexion, dass man auf diesem Wege zum Ziele gelangen müsse, ist von Girard und de Laire angestellt und experimentell verfolgt worden. Indem diese glücklichen Erfinder auf technisches Diphenylamin — wie es aus Rothöl erhaltbar ist — Dehydrirmittel wirken liessen, erhielten sie ein Farbpräparat, welches zwar im wesentlichen die tinktoriellen Eigenschaften des Rosanilinblaus besass, das aber, wie man heute annehmen muss, aus einer Anzahl phenylirter, o- und p-tolylirter und gemischt phenyl-tolylirter Pararosaniline, Rosaniline und Rosotoluidine zusammengesetzt sein konnte. Als kurze Zeit nach dieser Entdeckung Th. Coupier die Reingewinnung von Anilin und festem Toluidin lehrte, konnte auch daran gedacht werden, diese reinen Alkaloide zur Darstellung von reinem Diphenylamin und reinem Paratolylamin zu verwenden. Da die Einzeloxydation — wie zu erwarten war — schlechte Resultate gab, so suchten Girard und de Laire[1]) die günstigsten Oxydationsmischverhältnisse beider Basen zu ermitteln. Hierbei fanden sie, dass eine Mischung von 2 Th. Diphenylamin mit 1 Th. Ditolylamin die beste Ausbeute an Blau liefert.

Höchst wahrscheinlich entsteht bei dieser Dehydrirung, welche eine Zeit lang im Grossen mittels C_2Cl_6 ausgeführt wurde, gemäss folgender Gleichung ein Tolyldiphenyl-Pararosanilin, ein isomeres des Rosanilinblau par excellence:

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_7H_7} \\ -H \\ -H \\ -H \end{cases} + 2\,H\cdot C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_5} + 3\,C_2Cl_6 = 5\,HCl + C\begin{cases} -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_7H_7} \\ -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_5} \\ -C_6H_4\cdot N\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \\ Cl \end{matrix} \\ -___/ \end{cases}$$

$$+ 3\,C_2Cl_4$$

Geschichtliches.

Das „Tolylphenylaminblau" wurde im Jahre 1867 von Ch. Girard und G. de Laire[2]) entdeckt. Nach der Patentvorschrift der Erfinder kann das Blau in folgender Weise bereitet werden:

2 Th. Diphenylamin-Tolylphenylamin werden mit 3 Th. Perchloräthan einige Stunden auf 160° erhitzt. Unter Entwicklung von Salzsäure und Bildung von C_2Cl_4 entsteht eine bronceglänzende, den Farbstoff einschliessende Masse. Behufs Reinigung der Schmelze löst man dieselbe in benzolischem Holz- oder Weingeist auf und fällt

---

[1]) Bull. soc. chim. Paris. B. 7. S. 363 u. J. B. 1867. S. 963.

[2]) Bull. soc. chim. Paris. B. 7. S. 363.

das Filtrat mit dem doppelten Volum Salzsäure. Den Niederschlag sammelt und trocknet man.

1873 haben Girard und de Laire[1]) die technische Bereitung des Farbstoffs ausführlich geschildert. Nach diesen Mittheilungen stellt man die Schmelze in der schon im Patente angegebenen Weise dar, die Reinigung derselben wird dagegen nach Methoden ausgeführt, die dem Anilinblaubetriebe entnommen sind. Im Laufe der Zeit hat man aber diese Reinigungsverfahren mehr und mehr den speziellen Eigenschaften der Bestandtheile der Tolylphenylaminblauschmelze angepasst und so abgeändert, wie sie die Kostbarkeit des Farbstoffs erheischte. Es haben sich dadurch Methoden herausgebildet, denen man zwar ihren Ursprung ansieht, die aber doch so modificirt sind, dass sie nur in ihrer Anwendung auf Tolylphenylaminblau gute Dienste leisten.

Fabrikation.

I. Die Blauschmelze.

In einen emaillirten, im Oelbade sitzenden, mit Rührwerk versehenen Gusskessel, der mit einer absteigenden Kühlröhre verbunden ist, bringt man 12 k Perchloräthan (C_2Cl_6) zu 10 k eines Gemisches[2]) von 18 Th. Diphenylamin und 11 Th. Ditolylamin. Man wärmt langsam an und erhitzt während 5—6 St. auf 140°. Sobald jedoch eine dem Kessel entnommene Probe grünlichen Schimmer zeigt, so treibt man die Temperatur allmählich auf 180° und unterhält diesen Wärmegrad 2—3 St.

Ueberschreitet man diese Temperatur, so läuft man Gefahr, dass das gebildete Blau theilweise oder ganz zerstört wird. Während der ganzen Dauer der Reaktion destillirt C_2Cl_4 über, dasselbe verdichtet sich in der Kondensationsschlange und wird in einem Massgefäss aufgefangen. Man soll ungefähr so viele Raumtheile C_2Cl_4 erhalten, als dem Gewichte nach C_2Cl_6 angewendet wurde. Von Zeit zu Zeit zieht man Proben mittels eines Drahtes, um das Aussehen der in Reaktion befindlichen Masse zu beobachten. Sobald die gezogene Probe beim Erkalten kupferroth wird, nicht mehr an den Fingern kleben bleibt, sondern trocken und brüchig ist und sich in Alkohol mit rein blauer Farbe löst, ausserdem eine Messung des Destillates die dem Perchloräthan entsprechende Menge C_2Cl_6 anzeigt, wird der Kessel auf schmiedeeiserne Bleche entleert. Die Schmelzdauer beträgt 8—9 St.

II. Die Reinigung der Schmelze.

Namentlich vier Methoden können zur Entziehung der das Blau verunreinigenden Stoffe dienen. Da es sich hierbei der Hauptsache nach um Wegschaffung der nicht in Reaktion getretenen secundären Basen und um Abtrennung einiger Farbstoffe handelt, so entzieht man der Schmelze, nach welchem Verfahren man dieselbe auch reinigt, zunächst durch eine vorläufige Reinigung die leicht entfernbaren Diphenylaminbasen und dann durch eine nachfolgende Behandlung die Farbstoffe geringer Qualität. Die Wegschaffung der Diphenylamine kann geschehen:

---

[1]) Traité des derivés de la Houille p. Girard et de Laire. 1873. S. 592. Vergl. auch Compt. rend. B. 74. S. 1556 u. Dingl. polyt. Journ. B. 205. S. 267.

[2]) Vergl. Handbuch der chem. Technologie v. Bolley. B. 5. S. 473.

a) Durch zweimaliges successives Lösen in Anilin und Fällen mit Benzol.
b) Durch Waschen der mit Alkali basificirten Schmelze mit Ligroin.
c) Durch Lösen der Blauschmelze in concentrirter Schwefelsäure bei mässiger Temperatur und Fällen der Auflösung durch Wasser. Es gehen dann Diphenylamin und Ditolylamin in Form von Sulfosäuren in Lösung, während Tolyldiphenyl-Pararosanilin und ein Theil der begleitenden Farbsubstanzen als Sulfate ausfallen.

Der Rest der Begleiter wird entfernt entweder:

d) Durch Auflösen des nach a, b oder c erhaltenen Rohblau in Alkohol, Neutralisation der ans Blau gebundenen Säure durch NaOH, Abfiltriren der sich abscheidenden unreinen Farbstoffe u. s. w. und Ausfällen der klaren Farbbasenlösung mit Salzsäure,

oder:

e) Lösen des Rohblaus in Anilin und Versetzen der die Unreinigkeiten zurückhaltenden Anilinlösung mit Salzsäure.

Indem man irgend eine der Reinigungsarten a, b, c mit d oder e combinirte, gelang die Reingewinnung des Blaus in befriedigender Weise. Die folgenden vier Arbeitsweisen haben nach Girard und de Laire namentlich zur Reinigung der Phenyltolylaminblauschmelze gedient.

1. Methode.

Man löst im offenen, im Dampfbade sitzenden Kessel bei einer 100° nicht überschreitenden Temperatur 1 Th. Schmelze in 2 Th. Anilin auf.

Inzwischen hat man in einen mit Rührwerk versehenen geschlossenen Kessel die zehnfache Menge Benzol gebracht. Dazu giesst man unter Umrühren während ca. 2 St. die abgekühlte Anilinlösung ein. Es fällt dann das Blau als äusserst feines Pulver aus.

Nach einiger Zeit der Ruhe trennt man Niederschlag und Flüssigkeit durch Filtration. Den Filterrückstand presst man und unterwirft die Presskuchen derselben Behandlung noch einmal. Das nunmehr wieder filtrirte, aber nicht gepresste, fein vertheilte Blau wird mit Benzol gewaschen. Zu dem Zwecke bringt man den Filterinhalt in einen das fünffache Gewicht Benzol enthaltenden, mit Rührwerk versehenen Schlusskessel und mischt ca. 2 St. lang. Dann filtrirt man wieder, löst den gut abgelaufenen Rückstand in 2 Th. Anilin unter Erwärmen auf und fällt die Lösung mit dem vierfachen Gewichte Salzsäure aus.

Das sich abscheidende Blau wird filtrirt und nach dem Abtropfen auf dem Filter mit heissem Wasser behufs Wegnahme überschüssiger Säure ausgewaschen.

Nach dem Pressen wird der Farbstoff bei 60—70° getrocknet.

2. Methode.

Behufs Basificirung wird die Blauschmelze in einem Mischapparat mit heisser Natronlauge verrührt. Nach Wegschaffung aller Säure wäscht, trocknet und mahlt man die Masse und behandelt sie im pulvergestaltigen Zustande in einem geschlossenen Rührkessel bei 70—80° mit Ligroin. Sobald dasselbe nichts mehr auflöst, wird der Rückstand — welcher das Blau darstellt — in Wasser gekocht, um anhängendes Petrol wegzuschaffen.

Man trocknet den Rückstand und löst ihn in heissem Alkohol auf. Die Lösung wird filtrirt und das klare Filtrat mit 10%iger Salzsäure verrührt. Man filtrirt von

Neuem und gewinnt so das mit den Unreinigkeiten abgeschiedene wenige Blau. Das Filtrat, welches den meisten Farbstoff als Chlorhydrat gelöst enthält, neutralisirt man genau mit Natronlauge, filtrirt nach einiger Zeit der Ruhe von sich abscheidendem grauen Schmutz ab und säuert das Filtrat schwach mit Salzsäure an.

Beim Abdestilliren des Alkohols scheidet sich das Tolyldiphenyl-Pararosanilin-chlorhydrat in Form eines krystallinischen Pulvers aus. Dasselbe wird zur Entfernung von Kochsalz mit Wasser gewaschen und bei 60—70° getrocknet.

3. Methode.

Die eben beschriebenen Arbeitsweisen können auch combinirt werden. In diesem Falle wird das entsäuerte Rohblau nach der Behandlung mit Ligroin durch Essigsäure ins Acetat übergeführt und letzteres in der vierfachen Menge Anilin, dem man 10 Th. Alkohol zugefügt hat, gelöst. Man filtrirt und verwandelt in die Base, indem man zur alkoholisch anilinischen Lösung die zur Saturation nöthige Menge alkoholisches Natron zusetzt. Nach einiger Ruhe fällt man aus dem klaren Filtrate das Blau mit Salzsäure aus. Es wird dann als Chlorhydrat in chemisch reinem Zustande gewonnen und wie oben fertig gestellt.

4. Methode.

Die Schmelze wird bei gewöhnlicher Temperatur in 10 Th. concentrirter Schwefelsäure vollständig aufgelöst und die Solution mit 30 Th. Wasser ausgefällt. Das Diphenylamin und etwas violetter Farbstoff gehen bei dieser Operation in Lösung. Man filtrirt die saure Flüssigkeit vom Niederschlage ab, wäscht den Filterrückstand erst mit verdünnter Säure, die man sich aus 10 Th. englischer Schwefelsäure und 30 Th. Wasser bereitet hat, und dann mit Wasser gründlich aus, presst, trocknet und mahlt den Farbstoff.

Behufs weiterer Reinigung wird das Farbmehl mit Benzol gewaschen und weiter, wie im ersten Verfahren angegeben wurde, gereinigt. Oder man verarbeitet die mit Alkali behandelte Farbe in der unter 2 angegebenen Weise.

Tolyldiphenyl-Pararosanilinsulfosäuren.

Sulfosäuren, denen diese Bezeichnung zukommen dürfte, sind aus dem letztbeschriebenen spritlöslichen Blau ebenfalls dargestellt worden. Ueberliefert ist indessen keine Schilderung der Fabrikation.

Tritolyl-Pararosanilin.

Dieser prächtige blaue Farbstoff wird ähnlich wie das Rosanilinblau dargestellt und rein gewonnen.

Man bereitet das Blau durch heisse Digestion von Pararosanilin mit Paratoluidin und einer passenden Säure und reinigt den Farbstoff von den Begleitern durch Auskrystallisirenlassen aus der mit Säure versetzten warmen Toluidinlösung, bezw. aus Anilin.

Tritolyl-Pararosanilinsulfosäuren.

Tritolyl-Pararosanilinsulfosäuren vom Typus des Alkali- und Wasserblau gewinnt man durch Digeriren des betr. Spritblau mit gewöhnlicher bezw. rauchender Säure in der bei den Anilinblausulfosäuren beschriebenen Weise.

Triamidotolyldiphenylkarbinole.

Technisch wichtiger und historisch interessanter als die Triamidotriphenylkarbinole sind die Triamidotolyldiphenylkarbinole. Der vornehmste Farbstoff der Klasse ist das Rosanilin, über dessen Constitution die Ersten unserer Wissenschaft eingehende Betrachtungen speculativer und experimenteller Natur angestellt haben und dessen fabrikatorische Bereitung und Verarbeitung zum Vorbild der Gewinnung vieler später entdeckten Farben geworden ist. Der Fuchsinbetrieb und die von ihm abhängig gewordenen Fabrikationen sind es, in denen die die organische Farbentechnik charakterisirenden Arbeitsweisen und Kunstgriffe, welche immer wieder da zur Anwendung kommen, wo es sich um die Uebertragung einer Laboratoriumsmethode in den Grossbetrieb handelt, ihre Ausbildung erfahren haben. Die eingehende Betrachtung des Triamidodiphenyltolylkarbinols und seiner Derivate ist daher gerechtfertigt.

Triamidodiphenyltolylkarbinol.

(Fuchsine, Fuchsin, Fuchsiacine, Rouge d'aniline, Azaleïne, Anileïne rouge, Roseïn, Anilinroth, Erythrobenzine, Magenta, Solferino, Rubin, Harmalin, Rubianit.)

Seit den schönen Untersuchungen der Herren Emil und Otto Fischer[1]) drückt man die Konstitution des Rosanilins durch das Schema:

$$C \begin{cases} - C_6H_3 \langle \begin{smallmatrix} CH_3 \\ NH_2 \end{smallmatrix} \\ - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - OH \end{cases}$$

aus und nennt diese Basis dementsprechend Triamidotolyldiphenylkarbinol.

Die rothfärbenden Salze des Rosanilins finden nach E. und O. Fischer einen allgemeinen Ausdruck in der Formel:

$$C \begin{cases} - C_6H_3 \langle \begin{smallmatrix} CH_3 \\ NH_2 \end{smallmatrix} \\ - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - C_6H_4 \cdot N \begin{smallmatrix} / H \\ - H \\ \backslash R \end{smallmatrix} \\ - ____/ \end{cases}$$

worin R irgend einen einwerthigen salzbildenden Säurerest bedeuten soll.

Der Hauptbestandtheil des technischen Fuchsins von heute ist ein Körper, dem man diese Formel zuschreibt:

[1]) Ann. chem. Pharm. B. 194. S. 242.

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_3<^{CH_3}_{NH_2} \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot N \begin{array}{l} -H \\ -H \\ -Cl \end{array} \\ -\text{———}/ \end{array}\right.$$

und als salzsaures Rosanilin bezeichnet. Dieses ist im Handelsfuchsin mit dem Chlorhydrate des Pararosanilins und anderen gelben und violetten Farbstoffen, von deren Gehalt die Nuance der Fabrikate abhängt, gemischt. In der Praxis hat man es also nicht mit einem chemisch reinen Präparate, sondern mit einem Mischprodukte, welchem durchschnittliche Eigenschaften zukommen, zu thun. Im günstigsten Falle besteht dasselbe aus Rosanilin- und Pararosanilin-Chlorhydrat. Seltener begegnet man dem reineren Rosanilinacetat auf dem Markte.

Früher kam der Farbstoff unter allerlei Phantasienamen und in der verschiedensten Gestalt zum Verkauf; ganz anfangs sehr unrein in alkoholisch-wässeriger Lösung, als Teig, in Bruchstücken oder in Pulvergestalt als: Chlorhydrat, Nitrat, Arseniat, Sulfat und Acetat; später reiner und zwar als Chlorhydrat in canthariden-glänzenden Krystallen; als Sulfat: als grünglänzendes Krystallpulver und als Acetat: in grossen, prächtigen, grünschimmernden Krystallaggregaten.

Die zur Anilinöltransformation dienenden Mittel sind Stoffe, welche entweder Halogen oder Sauerstoff abzugeben vermögen. Im einen Falle bildet sich das Rosanilinsalz unter Austritt von Halogenwasserstoff:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -H \\ -H \\ -H \end{array}\right. + 3\,Cl_2 = 3\,HCl + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -Cl \\ -Cl \\ -Cl \end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -Cl \\ -Cl \\ -Cl \end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot NH_2 = HCl + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot N \begin{array}{l} -H \\ -H \\ -Cl \end{array} \\ -\text{———}/ \\ -Cl \end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot N \begin{array}{l} -H \\ -H \\ -Cl \end{array} \\ -\text{———}/ \\ -Cl \end{array}\right. + H\cdot C_6H_3<^{CH_3}_{NH_2} = HCl + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot N \begin{array}{l} -H \\ -H \\ -Cl \end{array} \\ -\text{———}/ \\ -C_6H_3<^{NH_2}_{CH_3} \end{array}\right.$$

im anderen Falle unter Freiwerden von Wasser; so dürfte beispielsweise die Arsensäure in folgender Weise auf Anilinöl einwirken:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -H \\ -H \\ -H \end{array}\right. + 3\,AsO\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \\ OH \end{array}\right. = 3\,H_2O + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -O\cdot As<^{OH}_{OH} \\ -O\cdot As<^{OH}_{OH} \\ -O\cdot As<^{OH}_{OH} \end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -O\cdot As{<}^{OH}_{OH} \\ -O\cdot As{<}^{OH}_{OH} \\ -O\cdot As{<}^{OH}_{OH} \end{array}\right. + H\cdot C_6H_4\cdot NH_2 = C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ - \text{——}\wedge O\cdot As{<}^{OH}_{OH} \\ -OH \end{array}\right. + As_2O_3 + 2H_2O$$

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ - \text{——}\wedge O\cdot As{<}^{OH}_{OH} \\ -OH \end{array}\right. + H\cdot C_6H_3{<}^{CH_3}_{NH_2} = C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ - \text{——}\wedge O\cdot As{<}^{OH}_{OH} \\ -C_6H_3{<}^{CH_3}_{NH_2} \end{array}\right. + H_2O$$

Die eine oder andere jener beiden typischen Reaktionen liegt jeder Bildungsweise des Rosanilins zu Grunde, mag man auch den Verlauf derselben in der eben ausgedrückten oder in anderer Weise auffassen. Die gleichzeitig entstehenden minderwerthigen, violetten und gelben, der Indulin- und Chrysanilin-Gruppe angehörenden Farbstoffe verdanken ihr Dasein Reaktionen, welche zum Theil der Rosanilinbildung analog verlaufen. Diese begleitenden Farbstoffe entstehen stets mit den Rosanilinen, welches Mittel auch zur Umwandlung des aus Anilin, Ortho- und Paratoluidin bestehenden Alkaloidgemisches angewendet werde. In quantitativer Hinsicht ist die Bildung der in Frage kommenden Farbsubstanzen vom angewendeten Medium abhängig. Deshalb hängt der Werth eines Verfahrens vom in Reaktion gebrachten Agens ab, welches um so brauchbarer ist, je mehr es seinen Einfluss auf die Bildung von Rosanilin beschränkt. Von den vielen bekannten Rosanilinbildungsmitteln üben nur wenige einen vorwiegend rosanilinbildenden Einfluss auf das Anilinöl aus. Diejenigen, welche es vermochten, sind technisch werthvoll geworden. Ihre jeweilige Verwendung gehört der Zeit an, wo diese Eigenschaft im betreffenden Agens eruirt wurde, der Gebrauch eines Mittels dauerte so lange, bis ein anderes als besser rosanilinbildend, gefunden wurde.

Entwicklungsgeschichte der Fuchsinfabrikation.

Dass das Anilin unter Umständen in einen rothen Farbstoff übergeführt werden kann, hat zuerst Runge[1]) (1834) dargethan, welcher bei der Einwirkung einer wässerigen Chlorkalklösung auf Anilinöl neben Blau auch die Entstehung von Roth beobachtete. Aehnliches sah A. W. Hofmann[2]) (1843) beim Zusammenbringen von Anilin mit rauchender Salpetersäure. Später hat Nathanson[3]) (1856) eine rothe Substanz beim Erhitzen von Anilin mit Dichloräthan auf 200° erhalten. Er verfolgte aber den Verlauf der Rothbildung ebensowenig wie Hofmann[4]), der bald darauf (1858) Anilinroth neben Triphenylguanidin beim Digeriren von Anilin mit Tetrachlorkohlenstoff unter Druck beobachtete. Beide Reaktionen fanden eben wie so viele andere, welche sich in Form von Färbungen äussern, keine Beachtung und

[1]) Pogg. Ann. Phys. Chem. B. 31. S. 67.
[2]) Ann. Chem. Phys. B. 9. S. 129.
[3]) Ann. Chem. Pharm. B. 98. S. 297 u. Bolley, Dingl. polyt. Journ. B. 160. S. 60.
[4]) Compt. rend. B. 47. S. 492.

würden dieselbe vielleicht heute noch nicht gefunden haben, wenn nicht die fabrikmässige Herstellung eines in den Handel gebrachten prächtig rothen Farbstoffs die Frage nach dem erstmaligen Darsteller in Anregung gebracht hätte.

Im Jahre 1859 nahmen nämlich die Gebrüder Renard, Färbereibesitzer und Fabrikanten chemischer Produkte in Lyon, ein Patent auf die Herstellung und Anwendung eines rothen Farbstoffs, welchen sie „Fuchsin“ oder „Anilinroth“ nannten und den ihr Chemiker Emanuel Verguin[1]) durch Einwirkung von Metallchloriden auf heisses Anilin dargestellt hatte. Wenn einem der vorgenannten Forscher, in erster Linie Runge, die zufällige Entdeckung des Fuchsins zugeschrieben werden muss, so hat Verguin das grosse Verdienst, den Farbstoff wieder entdeckt und mit dem bestimmten Zwecke seiner Verwendung in der Färberei zuerst im Grossen dargestellt zu haben, den Herren Francisque und Joseph Renard gebührt aber die Ehre, das neue Roth industriell angewendet und die Bedingungen zur Entstehung der Fuchsinindustrie geschaffen zu haben.

Die beispiellose Sensation, welche die mit dem neuen Roth gefärbten Seidenstoffe bei den Interessenten erregte, steigerte die Nachfrage nach dem prächtigen Farbstoff so sehr, dass die junge Industrie der Befriedigung der quantitativen Marktbedürfnisse des in Mode gekommenen Produktes nicht genügen konnte. Dieser auf guten Absatz hoffenlassende Umstand, sowie die Aussicht auf reichen Lohn liess bei vielen Fabrikanten den Wunsch rege werden, den Farbstoff selbst darzustellen. So kam es, dass kaum nach Eröffnung der Fabrikation von Chemikern und Industriellen aller Länder die Nachahmung, Vervollkommnung oder Umgehung des Verguin'schen Metallchloridverfahrens angestrebt wurde. Man wiederholte die Versuche Verguin's, man liess alle möglichen Substanzen auf heisses Anilin behufs Umwandlung in Fuchsin einwirken, in der Hoffnung, hierbei auf Medien zu stossen, welche den Erhalt des Farbstoffs in billigerer Weise wie bisher gestatten.

Obwohl nun in Frankreich die Fabrikation gesetzlich geschützt war und daher, selbst wenn solche nach einem neuen Verfahren geschah, nur zu Processen mit den Inhabern des Fuchsinpatentes führen musste, so wurde doch gerade in diesem Lande, trotz des Verbotes, die Fabrikation des Fuchsins von verschiedenen Fabrikanten unternommen. Der Umstand, dass jedes neu entdeckte Verfahren auch ein etwas anders nuancirtes Anilinroth entstehen liess, schien die Entdecker der neuen Arbeitsweisen zur fabrikatorischen Darstellung ihrer anscheinend neuen Farbstoffe zu berechtigen. Aber vielleicht weniger der Glaube, ein neues Produkt in Händen zu haben, als vielmehr die Absicht, dieses unter dem Schleier einer anderen Nuance als neu zu veräussern, liess manchen Industriellen den lohnenden Betrieb selbst auf das Risico hin, mit Renard Frères in einen Process verwickelt zu werden, aufnehmen. Gerber-Keller und dessen Concessionäre, sowie Depoully Frères et Cie. haben in der That wenige Monate nach Renard Frères et Franc die fabrikmässige Gewinnung des Anilinroths in grossem Massstabe gewagt, dem Chlorzinnprozess einerseits das Quecksilbernitratverfahren, anderseits den Salpetersäureprozess concurrirend zur Seite stellend. Renard Frères et Franc, welche laut Patent vom 8. April 1859 das Recht der Fuchsinbereitung für sich allein in Anspruch nahmen, waren der festen Ueberzeugung, dass in den von Gerber-Keller und Depoully Frères et Cie. fabricirten Farbstoffen „Azaleïne“ und „Anileïne rouge“ das nämliche färbende Princip

---

[1]) Rep. chim. appl. B. 3. S. 229. Rapports du Jury international de l'exposition de Londres p. Wurtz. B. 1. S. 292 u. La Fuchsine. 1865. B. 1. S. 241.

wie im Fuchsin enthalten sei. Pompejus Bolley[1]), zu einem Gutachten in der streitigen Sache aufgefordert, unternahm eine vergleichende Untersuchung von Fuchsin, Azaleïn und Anileïn und sprach sich nach Beendigung derselben übereinstimmend mit Emil Kopp[2]) dahin aus, dass die drei Farbstoffe in ihren technischen Eigenschaften total verschieden seien. Im Gegensatz zu Bolley und Kopp waren Bechamp[3]) und Persoz, de Luynes und Salvétat[4]) der Ansicht, dass die roth färbenden Anilinderivate, welcher Weg zu ihrer Darstellung auch eingeschlagen werde, unzweifelhaft identisch seien. Erst A. W. Hofmann[5]) und in der Folge auch Kopp[6]) und Boutmy, Labouret und Bary[7]) haben die von jeher von Renard Frères vertretene Ansicht der Einheitlichkeit des färbenden Princips in allen Anilinroth durch das Experiment erhärtet und nachgewiesen, dass Azaleïn, Anileïn und Fuchsin Salze ein und derselben Base — welche Hofmann „Rosanilin" nannte — sind, worauf der Jahre lang vor den französischen Gerichten schwebende Prozess zwischen Renard Frères et Franc und Depoully Frères et Cie. einerseits, Gerber-Keller und Concessionären anderseits zu Gunsten der klagenden Firma entschieden worden ist.

Während in Frankreich zwei mächtige Parteien einander das Recht der Fuchsinbereitung streitig machten und dem Lande den Vorsprung, den es vor anderen Industrieländern gewonnen hatte, wieder nahmen, entwickelte sich in den deutschen Gewerbebezirken die junge Industrie auf Kosten der französischen. Man fabricirte dort das Roth auf Grund der den französischen und englischen Patentschriften entlehnten Reaktionen, aber nach eigen ausgearbeiteten Arbeitsweisen anfangs der sechziger Jahre entweder nach der Methode von Verguin mit Chlorzinn oder Chlorquecksilber, oder nach der Manier von Durand-Gerber-Keller mit den Nitraten des Quecksilbers oder nach Smith mit Jod, später aber, den Fortschritten der Zeit entsprechend und aufgemuntert durch die auf der 1862er Londoner Ausstellung gewonnenen Anschauungen, mit Arsensäure.

Günstiger als in Frankreich lagen in jener Zeit des Entstehens der Farbenindustrie für den Producenten die Verhältnisse in dem das Verfahren und nicht das chemische Individuum schützenden Grossbritannien, wo Dank der Anstrengungen Edward Ch. Nicholson's, des Eigners des Medlock'schen Arsensäureverfahrens, die Arsenfuchsinindustrie in kurzer Zeit zu hoher Blüthe gelangte, noch günstiger freilich in der Schweiz, wo nicht die Mangelhaftigkeit eines bestehenden Patentgesetzes der Entwicklung der jungen Industrie hemmend entgegen trat. Dort hatte sich deshalb ein Theil der aus Frankreich herausgedrängten Fabrikanten angesiedelt, um ungestört die Herstellung von Fuchsin nach der zur Zeit günstigsten Methode, nach dem neuen Arsensäureverfahren, welches Girard und de Laire in der Fabrik der Aktiengesellschaft La Fuchsine in Lyon ebenfalls an Stelle des alten Zinnchloridverfahrens gesetzt hatten, zu betreiben.

Neben dem in allen Industrieländern sich immer mehr einbürgernden Med-

---

[1]) Schweiz. polyt. Zeitschr. 1861. S. 55 u. Dingl. polyt. Journ. B. 160. S. 57.
[2]) Ann. chim. phys. B. 62. S. 222.
[3]) Compt. rend. B. 50. S. 870 u. B. 51. S. 356; Dingl. polyt. Journ. B. 156. S. 309, B. 160, S. 140.
[4]) La Fuchsine. B. 1. S. 246—275.
[5]) Compt. rend. B. 54. S. 428 u. Dingl. polyt. Journ. B. 165. S. 60.
[6]) Rep. chim. appl. 1862. S. 148; Monit. scientif. 1862. S. 249, 250 u. 252.
[7]) La Fuchsine. B. 1. S. 325—356.

lock'schen Process wurde bis Mitte der sechziger Jahre eine demselben nachgebildete Methode, das Antimonsäureverfahren durch Sieberg in der Smith'schen Fabrik in Glasgow ausgeübt. Jedoch auch diese Methode, ebenso wie die älteren von Verguin, Gerber-Keller, Depoully und Lauth und Smith herrührenden Arbeitsweisen, konnte, als die Arsensäurefuchsinfabriken sich mehrten und das rheinische Deutschland, namentlich eine in Mannheim in grossartigstem Massstabe installirte Fabrik mitbewerbend auftrat, nicht mehr concurriren und mussten, nachdem diese alten Verfahren noch eine Zeit lang mit dem neuen die grossen Bedürfnisse des Marktes decken geholfen hatten, als Ueberproduktion eintrat, aufgegeben werden.

Gesteigert wurde seiner Zeit die Nachfrage nach Fuchsin und sehr gross war der Verbrauch desselben geworden durch die rasch auf einander folgenden Entdeckung von Farbstoffen, welche mit Hülfe von Fuchsin dargestellt werden konnten. In diese Zeit fällt auch die Aufnahme der Fabrikation des „Rosanilins", ein Rohstoff, welcher entweder zur Darstellung der grünstichigen „Anilinblau" und zu „Hofmann's Violett" oder aber zur Umwandlung in „essigsaures Rosanilin" verwendet wurde, welch letzteres wiederum, soweit es nicht zum Rothfärben diente, als Material für die Fabrikation der rothstichigen „Anilinblau", zu „Blauviolett", zu „Jodgrün" Verwendung fand, während das Fuchsin selbst zur Bereitung von „Aldehydgrün" und zur Darstellung von „Rothviolett" benutzt wurde.

In Folge der grossen Fuchsinproduktion häuften sich die farbstoffreichen Rückstände. Man wusste, dass sie noch reichlich Farbstoff enthielten, bis dahin waren aber alle Versuche, die darin angesammelten guten Farbsubstanzen von den schlechten zu sondern, vergeblich gewesen. Als diese Trennung endlich gelang, wurden die Rückstände die Quelle werthvoller Präparate, die unter den Namen „Phosphin", „Cerise", „Marron" u. s. w. geschätzte Handelsartikel bildeten. Mit den nunmehr verbleibenden Residuen, sowie mit den Arsenlaugen liess sich lange Zeit nichts mehr anfangen. Nicht ohne Sorge sah der Fabrikant die täglich sich mehrenden Rückstandsmassen, deren Abtrag ins Meer oder deren Verarbeitung auf Arsensäure ihm das Gemeinwohl zur Pflicht machte, welche gewissenhaft zu erfüllen fast unmöglich war. Dieser Uebelstand, der in Folge einiger Vergiftungsfälle prägnant hervortrat, liess das Bedürfniss nach einem weniger belästigenden Fuchsinverfahren mehr und mehr fühlbar werden. Da die Regenerationsversuche in jener Zeit im Allgemeinen schlechte Resultate gaben, so wurden viele Versuche gemacht, das bereits verlassene Quecksilbernitratverfahren günstiger zu gestalten und die erhaltenen früheren Resultate mit den inzwischen beim Arsensäureprozess gemachten Erfahrungen zu combiniren. Diese Bestrebungen führten indessen nicht zum Ziel und man war nach wie vor gezwungen, die Rückstände ins Meer zu verschiffen oder nach schlecht funktionirenden Regenerationsverfahren auf Arsensäure zu verarbeiten. In dieser mangelhaften Weise half man sich viele Jahre. Als Théodore Coupier die Darstellung des Fuchsins ohne Arsensäure durch Einwirkung von Nitrobenzol auf ein Gemisch von Anilin und Eisenchlorür und Salzsäure im Grossen gelang, schien das Problem seine Lösung gefunden zu haben. Aber diese Arbeitsweise wurde von Coupier nach einiger Zeit selbst wieder aufgegeben. Da gelang es endlich im Jahre 1872 den Bemühungen deutscher Chemiker, die dem Nitrobenzolverfahren anhaftenden Schwierigkeiten zu überwinden und den Process dem Arsensäureverfahren als gleichwerthig gegenüberzustellen.

Noch im Jahre 1877 bezweifelte man die Aequivalenz der beiden Verfahren und nannte den Arsensäureprozess die günstigere Arbeitsweise. Heute darf man

annehmen, dass das alte Verfahren vom Nitrobenzolverfahren eingeholt ist. Da die Fabrikation des Fuchsins mit Nitrobenzol die Bereitung der Ausgangsprodukte in ein und demselben Etablissement voraussetzt, so arbeitet man in denjenigen Werken, welche kein Anilin fabriciren, heute noch mit Vortheil mit Arsensäure, da ausserdem in den letzten Jahren von A. Leonhardt[1]) ein gut arbeitendes Arsensäureregenerationsverfahren ausgearbeitet worden ist, so dürfte auch in der nächsten Zukunft immer noch das „Arsenfuchsin" neben dem „Nitrobenzolfuchsin" bereitet werden. Trotzdem im Laufe der Jahre manche Rosanilinfarbstoffe, zu deren Gewinnung Rosanilin dient, durch neuere Farben ganz oder theilweise verdrängt worden sind, so ist doch bis dahin der Verbrauch von Fuchsin in stetem Steigen geblieben, namentlich hat die Entdeckung des „Säurefuchsins" dem Farbstoff neue Bedeutung und umfangreichere Anwendung verschafft. Der grösste Theil des Fuchsins wird nach wie vor direkt verfärbt, ein anderer Theil dient zur Umwandlung in „Anilinblau" zu „Säurefuchsin" und „Aethylrosanilin".

Als das Fuchsin seiner Zeit in Aufnahme kam, verdrängte es binnen kurzer Zeit den Saffran[2]) vollständig, die Cochenille[3]) theilweise aus den Färbereien; die mit dem neuen Roth erzeugte Rosafarbe übertraf an Frische, Reichthum, Glanz und Farbenpracht alles bis dahin Beobachtete.

Die in neuerer Zeit gemachten Versuche, das Triamidotolyldiphenylkarbinol aus p-Nitrobenzylidentoluid bezw. -anilid darzustellen, haben bis heute ein technisches Interesse nicht, dass sie es noch mit der Zeit erhalten, ist nicht ausgeschlossen.

Alte und neuere Fuchsinfabrikationsverfahren.

Die ältesten Verfahren, welche zur industriellen Gewinnung von Fuchsin dienten, sind das Verguin'sche Chlorzinn- und Chlorquecksilber-Verfahren, das Gerber-Keller'sche Quecksilberoxydnitratverfahren, das Durand'sche Quecksilberoxydulnitratverfahren, der Salpetersäureprocess von Lauth und Depoully und das Smith'sche Jodverfahren. Etwas später wurde die Umwandlung des Anilinöls nach Medlock mit Arsensäure, nach Smith mit Antimonsäure und Salzsäure, nach Coupier mit Nitrobenzol, Eisenchlorür und Salzsäure im Grossen vorgenommen.

1. Chlorzinnverfahren.

Geschichtliches.

Im März des Jahres 1859 entdeckte Verguin[4]), der Chemiker des Lyoner Hauses Renard Frères ein Mittel, um Anilinöl in eine prächtig rothfärbende und

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 3216 v. 25. Dez. 1877.

[2]) Blüthenarben von Crocus sativus.

[3]) Aus den getrockneten Weibchen von Coccus cacti coccinellifera in Form eines Glucosids erhaltbar.

[4]) Ueber die Entdeckung des Fuchsins durch Verguin theilen uns Persoz, de Luynes u. Salvétat (La Fuchsine, société à responsabilité limitée, Lyon. Imprimerie d'Aimé Vingtrinier. 1865. B. 1. S. 241) Folgendes mit: „Le Sieur Verguin nous déclara qu'étant attaché en qualité de chimiste à l'établissement des sieurs Renard Frères et Franc depuis le 1. Fevrier 1859 il avait dans le courant de Mars suivant fait des expériences pour établir l'analogie qui pouvait exister entre la manière d'agir de l'aniline et de l'ammoniaque sur les composés stanniques, et que ces expériences l'avait conduit à obtenir l'indice d'une matière colorante qui, étudiée dans le double point de vue de sa formation et de ses applications par lui et les sieurs Renard Frères et Franc avait conduit ces derniers à prendre le brevet du 8. Avril 1859."

in Wasser lösliche Substanz umzuwandeln. Renard Frères, welche den neuen Farbstoff in ihrer Färberei in Lyon zuerst anwendeten, eigneten sich das Herstellungsrecht an und liessen den Farbstoff, den sie — wegen der Aehnlichkeit der Ausfärbung auf Seide mit der Blüthe der Fuchsia „Fuchsine" nannten, auf ihren Namen in Frankreich und England patentiren.

Nach dem französischen Patente [1]) vom 8. April 1859 erhält man das Fuchsin, indem man Anilin in Gegenwart von wasserfreiem Zinnchlorid (Spiritus fumans Libavii) 15—20 Minuten zum Sieden erhitzt. Die heisse Mischung färbt sich gelb, wird röthlich, schliesslich in Folge reichlicher Farbstoffbildung schwarz. Ist die Farbe entwickelt, so giesst man die noch flüssige Masse in Wasser und kocht. Nach einiger Ruhe wird filtrirt. Den Rückstand extrahirt man vollständig mit neuen Mengen heissen Wassers. Aus den vereinten Filtraten kann der Farbstoff durch Salze, z. B. Kochsalz, ausgesalzen werden. Durch Abgiessen der Flüssigkeit vom abgeschiedenen Farbstoff erhält man das Fuchsin in festem Zustande.

Die fabrikatorische Herstellung des Roths ist von Bary, Boutmy und Labouret [2]) und von Girard und de Laire [3]) übereinstimmend geschildert worden.

Fabrikation.

Nach den Mittheilungen der genannten Chemiker stellte man das Fuchsin in der Fabrik von Renard Frères et Franc in Lyon wie folgt dar: Zur Rothschmelze dienten kleine emaillirte Kesselchen von 20 l Inhalt, welche man wegen der bei der Reaktion entstehenden Dämpfe unter einem kräftig wirkenden Abzug aufstellte. Jeder dieser Töpfe wurde mit 10 k Anilin und 7 k Doppelchlorzinn beschickt, über freiem Feuer zum Kochen erhitzt und 20—30 Minuten lang gekocht. Die flüssige Masse wurde beim Erhitzen erst gelb, dann roth und endlich in Folge zunehmender Farbstoffbildung schwarz. Von Zeit zu Zeit wurden dem Kessel entnommene Proben zur Controlle des Prozesses in dünner Schichte auf einen Porcellanteller aufgestrichen. Die Striche zeigten das Ende der Schmelzung an, sobald der Farbfleck frisch, lebhaft und intensiv genug war. Man unterbrach dann sofort die Operation, nahm die Töpfe vom Feuer und goss den Inhalt in bestimmten Mengen in Steinzeuggefässe. Ohne weitere Reinigung wurde die Masse verkauft.

Das Produkt [4]) stellte einen braunen, gelbroth schillernden Teig dar. 1 k desselben enthielt nach Girard und de Laire [5]) 50—60 g salzsaures Rosanilin. Der Rest bestand aus salzsaurem Anilin, Chlorzinn, violetten und gelben Farbstoffen. Schon 1862 war das Verfahren, wie Wurtz [6]) mittheilt, durch andere Prozesse verdrängt.

2. Quecksilberoxydulnitratverfahren.

Geschichtliches.

Mit Quecksilberoxydulnitrat wurde das salpetersaure Rosanilin zuerst von Louis Durand [7]) im Hause Guinon, Marnas et Bonnet in Lyon dargestellt.

---

[1]) Franz. Pat. Nr. 40,635 v. 8. April 1859.
[2]) La Fuchsine. B. 1. S. 296.
[3]) Traité des dérivés de la Houille p. Girard et de Laire. 1873. S. 551.
[4]) La Fuchsine. B. 1. S. 339.
[5]) Traité des dérivés de la Houille p. Girard et de Laire. 1873. S. 552.
[6]) La Fuchsine. B. II. S. 248.
[7]) La Fuchsine. B. II. S. 248.

Albert Schlumberger[1]), der von Durand's Versuchen Kenntniss erhalten hatte, deponirte am 23. Oktober 1859 bei der Société industrielle in Mülhausen einen versiegelten Brief, der die Herstellung von Anilinroth aus Anilin und salpetersaurem Quecksilberoxydul zum Gegenstand der Beschreibung hatte.

Nach der Schlumberger'schen Vorschrift[2]) erhält man das Roth, indem man 100 Th. Anilin mit 60 Th. krystallisirtem, neutralem salpetersaurem Quecksilberoxydul in einem Glaskolben zum Sieden bringt. Sobald beim Kochen Aufsteigen eintritt und sich gelbliche Dämpfe entwickeln, ist die Operation beendet und die Masse vom Feuer zu nehmen. Behufs des ersten Auswaschens schüttet man die Masse in ein 2—3 Mal so grosses Volum kochendes Wasser, welches unzersetztes Anilin und Quecksilbersalz aufnimmt. Nach dem Decantiren wird der harzige Rückstand vollkommen mit heissem Wasser extrahirt. Es verbleibt dann schliesslich ein harziger, violett brauner Farbstoff. Das bei der Oxydation sich abscheidende metallische Quecksilber dient wieder zur Quecksilberoxydulnitratbereitung.

Später haben Renard Frères das salpetersaure Quecksilberoxydul ebenfalls in Vorschlag gebracht. Th. Perkin[3]) nimmt statt des normalen Salzes das basische Salz und erhält das Roth laut Patent vom November 1859 wie nachsteht:

Man kocht 10 Th. Anilin mit 6—8 Th. wasserfreiem basischem Quecksilberoxydulnitrat, bis die ölige Mischung eine bläulichrothe Farbe annimmt. Nach dem Abgiessen vom Quecksilber wird erkalten gelassen, die erstarrte Masse mit Wasser erschöpfend extrahirt, das Filtrat mit Kochsalz ausgesalzen und der Farbstoff gesammelt.

Nach den Mittheilungen der Aktiengesellschaft La Fuchsine[4]) wurde im Lyoner Etablissement im Jahre 1861 das „Quecksilberoxydulnitratroth" neben dem „Chlorzinnroth" fabricirt und zwar in folgender Weise:

In einen 8 k Anilin enthaltenden emaillirten Eisentopf brachte man auf 2 Mal 4,500 k trockenes salpetersaures Quecksilberoxydul unter Umrühren, dann setzte man das Gefäss über den Herd eines Ofens und brachte die Mischung unter stetem Umrühren zum Kochen, was nach ca. 20 Minuten eintrat. Nach weiteren 20 Minuten wurde der Topf vom Feuer genommen, die Masse erkalten gelassen und in Steinzeugkrüge verpackt. Der durch Anilinverdunstung entstehende Verlust beträgt ca. 700 g.

Die Beschreibung der Fabrikation, wie solche in der Fabrik von Krimmelbein in Leipzig ausgeübt wurde, verdankt man Max Vogel[5]).

Fabrikation.

Nach M. Vogel füllt man in eine Reihe 5—6 k fassender Retorten, die in Sandkapellen neben einander stehen, je 1500 g Anilin und 1625 g krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul und bringt die Mischung langsam zum Kochen. Die Reaktion wird unterbrochen, sobald sich die rothe Farbe einstellt, da bei weiterem Erhitzen leicht eine von übelriechenden Dämpfen begleitete heftige Zersetzung der Masse eintritt, welche man zu vermeiden sucht. Nach einiger Zeit giesst man die dickflüssige, noch heisse Farbe in eine Blechflasche oder in einen Topf, der nun verpackt und versandt werden kann.

---

[1]) Bull. soc. industr. Mulhouse. 1860. S. 170 u. Dingl. polyt. Journ. B. 157. S. 292.
[2]) Franz. Zusatzpat. v. 9. Nov. 1859.
[3]) Dingl. polyt. Journ. B. 157. S. 133.
[4]) La Fuchsine. B. 1. S. 296.
[5]) Entwicklung der Anilinindustrie v. M. Vogel. 1866. S. 19.

Vogel hat namentlich das Verhältniss 4 Th. Anilin auf 5 Th. Quecksilbersalz als sehr gut befunden und gibt über die Ausbeute folgende Zahlen: 7,5 k Anilin und 9,375 k Quecksilberoxydulnitrat lieferten 9,375 k bläuliches Anilinroth, 6,550 k metallisches Quecksilber und 0,950 k Retour-Anilin.

3. Quecksilberoxydnitratverfahren.

Geschichtliches.

Auf Grund der Versuche Durand's liess Gerber-Keller[1]) sich die Darstellung von Anilinroth mit Quecksilberoxydnitrat in Frankreich und England patentiren. In dem französischen Patente[2]) vom 29. Oktober 1859 ist die Gewinnung des Roths nur angedeutet, Gerber-Keller[3]) hat aber später die Bedingungen näher angegeben, welche eingehalten werden müssen, um ein gutes Resultat zu erzielen. Diese sind nach ihm Trockniss der Materialien, Ausführung der Operation bei Wasserbadtemperatur und allmähliche Zugabe des fein gepulverten Quecksilberoxydnitrates zum Anilin unter Umrühren. Er erhält das von ihm „Azaleïne“ [4]) benannte Präparat durch 8—9stündiges Erwärmen eines Gemisches von 1000 g Anilin und 600—700 g Quecksilberoxydnitrat auf 100 °.

Am 19. November 1859 hatten auch Renard Frères[5]) ein Zusatzpatent auf die Darstellung von Anilinroth mit Quecksilberoxydnitrat genommen.

F. Geigy und U. Häussler[6]) geben 1 Th. Anilin auf 0,8 Th. Quecksilberoxydnitrat als günstiges Mischverhältniss an.

Die Fabrikation des Azaleïns[7]), wie solche in der Fabrik von Gerber-Keller in Dornach bei Mülhausen ausgeübt wurde, ist von Augenzeugen wie folgt beschrieben worden.

Fabrikation.

Am 14. August 1861 Morgens 11 Uhr brachte man 35 k Anilin in einen emaillirten eisernen Kessel. Diesen setzte man in einen zweiten als Wasserbad dienenden und über freiem Feuer erhitzbaren Eisenkessel. Um 12 Uhr, nachdem das Anilin auf etwa 100 ° erhitzt worden war, begann man mit dem Eintragen von 24,5 k Quecksilberoxydnitrat, welches ganz langsam zugegeben werden musste. Diese letztere Operation wurde in folgender Weise ausgeführt. Das Quecksilberoxydnitrat wurde stückchenweise und in kurzen Zeiträumen in den das Anilin enthaltenden Kessel eingestreut. Bei jedem Wurf entstand sofort eine Reaktion, welche die Temperatur der Mischung um 1—2 ° erhöhte und gleichzeitig beobachtete man die Entwicklung von Anilindämpfen. Dieser Umstand nöthigte die Arbeiter, welche diese Arbeit ausführten, zu Vorsichtsmassregeln, um den Anilindämpfen zu entgehen. Zur Hervorbringung des die Dämpfe entführenden Luftzuges diente ein Ventilator, der von einem Arbeiter mittels eines Rades, an dem sich ein Seil ohne Ende befand, fortwährend in Bewegung gesetzt wurde.

---

[1]) La Fuchsine. B. 2. S. 248.

[2]) Franz. Pat. Nr. 42,621 v. 29. Okt. 1859, Zusatz I v. 17. Dez. 1859 u. Zusatz II v. 7. Sept. 1860.

[3]) Zusatzpat. v. 7. Sept. 1860.

[4]) Von Azala, arabische Bezeichnung des Krapps.

[5]) Franz. Zusatzpat. v. 19. Nov. 1859.

[6]) Wagn. J. B. 1864. S. 536.

[7]) La Fuchsine. B. 1. S. 292.

Die Operation des Eintragens des Quecksilberoxydnitrats dauerte von 12 Uhr Mittags bis Abends 10½ Uhr, während welcher Zeit ein Arbeiter beständig für Luftzug sorgte, ein anderer das Nitrat zugab und ein dritter das Umrühren der Masse vornahm mit dem Zwecke, die Reaktion zu mässigen und eine Entzündung zu verhindern.

Die Temperatur der Mischung wurde beständig zwischen 95 und 98° gehalten. Trotz der vorsichtig geleiteten Operation kamen Entzündungen der Masse sowohl während wie auch noch nach dem Eintragen des salpetersauren Quecksilberoxyds vor, die dann durch Ausblasen gelöscht wurden.

Nach Beendigung des Eintragens, welches von Mittags 12 Uhr bis Abends 10½ Uhr gedauert hatte, wurde die Mischung noch 10½ Stunden auf Wasserbadtemperatur erhalten und von Zeit zu Zeit umgerührt.

Um 9 Uhr des folgenden Morgens war die Operation beendet. Man goss vom metallischen Quecksilber ab und fand eine Ausbeute von k 41,00 Azaleïn.

Der so bereitete Farbstoff[1]) stellte eine gummiartige, gelbbraunroth schillernde Masse dar.

Wie Schneider[2]) berichtet, war das Handelsprodukt ein Gemisch von zwei Farbstoffen, einem rothen und einem violetten, mit einer schwarzen theerigen Substanz, salpetersaurem Anilin und Spuren von Quecksilberoxyd.

4. Salpetersäureverfahren.

Geschichtliches.

Ein Verfahren, das bezüglich Ausbeute und Qualität des damit erzeugten Farbstoffs über dem Zinnchloridverfahren steht und verglichen mit den beiden Quecksilbernitratverfahren als diesen ebenbürtig bezeichnet werden muss, ist das von Lauth und Depoully entdeckte Salpetersäureverfahren, welches in Frankreich am 19. Januar, in England am 24. Januar 1860 patentirt worden ist.

Nach der englischen Patentvorschrift[3]) erhält man die von den Entdeckern „Anileïne rouge" benannte Farbsubstanz wie folgt:

Man erhitzt in einem Kessel ein Gemisch von 20 Th. Anilin und 6,5 Th. Salpetersäure von 1,36 spez. Gew. auf 150—200°, wobei ein Theil des Anilins mit dem Wasser der Salpetersäure überdestillirt. Ist alles Wasser abgetrieben, so lässt man die Masse beiläufig 1 St. lang kochen, es bildet sich ein dicker Syrup von dunkelrother Farbe, den man in einem geeigneten Gefässe mit einer Auflösung von Soda neutralisirt und so lange mit Wasser wäscht, bis dasselbe schwach roth erscheint, d. h. bis Farbstoff in Lösung geht. Die Masse enthält ausser dem Roth noch ein bräunlich violettfärbendes Harz, welches sich auf folgende Weise absondern lässt: Man erhitzt 20 Th. reines Wasser zum Kochen und setzt während des Siedens einen Theil des Rohproduktes zu. Man fährt zu digeriren fort, bis sämmtliches Harz durch Abschöpfen entfernt ist. Die Auflösung wird dann durch ein Sandfilter filtrirt und setzt beim Erkalten das Fuchsin in Form eines grünen Teigs mit metallischem Reflex ab. Dieses Verfahren ist von H. Caro und J. Dale[4]) modificirt worden. Diese Chemiker lassen laut Patent vom 26. Mai 1860 nicht fertige Salpetersäure

[1]) La Fuchsine. B. 1. S. 339.
[2]) Dingl. polyt. Journ. B. 159. S. 227.
[3]) Dingl. polyt. Journ. B. 158. S. 142.
[4]) Dingl. polyt. Journ. B. 159. S. 453.

auf Anilin wirken, sondern ein salpetersaures Metallsalz auf ein Anilinsalz. Sie bekommen so durch doppelte Umsetzung das Anilinnitrat, welches durch Erhitzen in Anilinroth verwandelt wird. Caro und Dale erhalten das Roth, indem sie 2 Th. Anilin mit trockenem Salzsäuregas sättigen, das salzsaure Anilin mit 2 Th. salpetersaurem Blei mischen und das Ganze auf den Siedepunkt des Anilins erhitzen. Die Einwirkung ist in 1—1½ St. vollendet. Durch kochendes Wasser entzieht man der bronceglänzenden Masse das Anilinroth, trennt durch Filtration vom violetten Rückstand und salzt aus dem Filtrate den Farbstoff mit Kochsalz aus. Der Niederschlag wird bei 100° getrocknet.

Die Beschreibung der Fabrikation des „Salpetersäurefuchsins", wie solche 1861 in der Fabrik von Depoully Frères et Cie. zu Clichy bei Paris ausgeführt wurde, ist in den Prozessakten der Aktiengesellschaft La Fuchsine[1]) niedergelegt.

Fabrikation.

Zur Ausführung der Rothschmelze dienen zehn im gemeinschaftlichen Sandbade sitzende, mit Kondensationsvorrichtung versehene Retorten. Jedes der Schmelzgefässe wird mit:

2 l Anilinöl,
650 g Salpetersäure von 40° B und
650 g Wasser

beschickt und die Mischung allmählich auf den Siedepunkt des Anilins erhitzt. Diese Temperatur wird so lange erhalten, bis die übergehende Anilinmenge einem Volum von etwa 650 cc entspricht. Dann entleert man die Retorten. Behufs Extraktion des Farbstoffs kocht man die vereinigten Schmelzen im Holzbüttchen mit der 20fachen Menge Wasser aus, neutralisirt den Bütteninhalt mit Soda, schöpft ausgeschiedenes Harz ab und filtrirt. Aus dem heissen Filtrat scheidet sich dann das Anileïn beim Erkalten in Form einer halbfesten violettschimmernden Masse ab. Man trennt Mutterlauge und Farbstoff und verwendet erstere zum Umkochen einer neuen Schmelzpartie. Den weichen Teig bringt man in Glasflacons zum Versandt.

5. Jodverfahren.

Ein Verfahren, das ebenfalls zur Fabrikation von Anilinroth gedient hat, ist der von Ch. L. Smith[2]) entdeckte Jodprozess.

Nach dem Smith'schen Patente bekommt man das Rohprodukt durch Verkochen einer Mischung von 2 Th. Anilin mit 1 Th. Jod. Man digerirt so lange, bis die Farbe der Mischung die verschiedenen Töne von braun bis dunkelroth durchlaufen hat und hellroth geworden ist. Smith befördert die Reaktion durch Salzsäurezusatz.

Die Schmelze wird nach Beendigung der Reaktion mit heissem Wasser extrahirt und aus dem filtrirten Absud der Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt.

Wie das Verfahren im Grossen funktionirte und wie lange es in Ausübung stand, ist nicht bekannt geworden, so viel aber steht fest, dass das Jodverfahren zur fabrikatorischen Darstellung von Fuchsin in einer deutschen Fabrik gedient hat.

6. Sublimatverfahren.

Das Sublimat ist zur Darstellung des Fuchsins zuerst von Renard Frères in dem Patente vom 8. April 1859 in Vorschlag gebracht worden. Man muss also

[1]) La Fuchsine. B. 1. S. 272 u. S. 308.
[2]) London Journ. arts Aug. 1860. S. 86.

E. Verguin[1]) die Auffindung des Verfahrens zuschreiben. A. Schlumberger[2]) hat die Verwendung des Sublimats im Verein mit Zinnamalgam zur Rothbereitung empfohlen. Eine kleineren Verhältnissen angepasste Methode der Fuchsinbereitung hat G. Schnitzer[3]) beschrieben. Nach ihm stellte man den Farbstoff wie folgt dar:

Man erhitzt eine Mischung von 1 Th. Anilin und 2 Th. Sublimat in einem eisernen Tiegel. Die Masse färbt sich gelb, braun, braunroth und endlich tief dunkelroth. Sobald diese Färbung sich entwickelt hat, unterbricht man das Erhitzen. Die mit Weingeist extrahirte Masse liefert eine prächtige direkt zum Färben dienende Fuchsinlösung. Im Rückstand bleibt Kalomel, den man durch Behandlung mit Königswasser wieder in Sublimat überführt.

Für den Handel stellt man die Lösung auf einen bestimmten Type ein. Will man das Roth in festem Zustande erhalten, so fällt man die weingeistige Lösung mit Wasser aus. Man erhält so das Roth in Krystallen, die man an der Luft trocknet.

7. Antimonsäureverfahren.

Geschichtliches.

In ähnlicher Weise wie Verguin das Fuchsin aus kochendem Anilin mit Doppelchlorzinn darstellt, bereitet R. Smith[4]) dasselbe aus Anilin und Chlorantimon. Er gibt in seinem Patente vom 11. August 1860 zwei Vorschriften, welche zum Erhalte des Farbstoffs führen. Nach der einen kocht man 4 Th. Anilin mit 3 Th. Perchlorantimon, nach der anderen verwendet man statt der Anilin-Chlorantimonmischung ein Gemenge von 3 Th. Anilinchlorhydrat und 1½ Th. Antimonsäure, das man ebenfalls auf den Siedepunkt des Anilins behufs Ueberführung in Roth erhitzt. In beiden Fällen wird die Schmelze mit Wasser extrahirt, das Filtrat mit Kreide wenig übersättigt, der Farbstoff mit Kochsalz vollends ausgesalzen und von der Mutterlauge abfiltrirt. Behufs Reinigung des Farbstoffs wird der Filterrückstand in heissem Wasser gelöst und das Filtrat mit Kochsalz ausgesalzen.

C. Sieberg[5]), welcher die Laboratoriumsmethode ins Grosse übertragen hat, sagt in seiner im Jahre 1864 erschienenen Abhandlung, dass die dem Verfahren sich anfangs entgegenstellenden Schwierigkeiten binnen weniger Monate überwunden worden seien, dasselbe in Bezug auf Leistungsfähigkeit zu den besten gerechnet werden dürfe und seit dem Jahre 1860 danach gearbeitet werde. Wie lange das Fuchsin in dieser Weise bereitet worden ist, ist nicht bekannt, sicher ist, dass in dem Smith'schen Werke in Glasgow das Roth nach diesem Verfahren in bedeutenden Mengen fabricirt wurde.

Fabrikation.

I. Die Schmelze.

Zur Darstellung der Schmelze dienten conische Steinzeuggefässe von 80 l Inhalt. Des Schutzes halber wurden dieselben mit Romancement in dicht anschliessende gusseiserne Kessel derselben Form eingegossen. Das so mit einem Mantel armirte

---

[1]) La Fuchsine. B. 1. S. 2; Examen des matières colorantes. p. E. Kopp. 1861. S. 26.
[2]) Examen des matières colorantes p. E. Kopp. 1861. S. 29.
[3]) Wagn. J. B. B. 7. S. 530.
[4]) Examen des matières colorantes p. E. Kopp. 1861. S. 82.
[5]) Dingl. polyt. Journ. B. 171. S. 366.

Gefäss kam in ein gusseisernes Paraffinbad zu sitzen, das auf 240° angeheizt worden war. Jedes der Gefässe hatte einen dicht aber lose aufliegenden Deckel, der durch einen leicht abnehmbaren Bleihelm mit einer Kühlröhre in Verbindung gebracht war. Das Ende der mit Wasser gekühlten Röhre stand mit dem Fabriksschornsteine in Verbindung, wodurch aller im Apparate entwickelte Dampf in die Condensationsröhre eingesaugt und dort condensirt wurde. In jedes Steinzeuggefäss wurden 25 k trockenes und in Stücke zerschlagenes Anilinsalz gegeben und nach dem Schmelzen desselben 32 k frisch bereitete, noch warme, gelbe Antimonsäure in vier Portionen binnen 24 St. unter Umrühren zugefügt. Die anfangs sehr heftige Einwirkung beruhigt sich später und hört nach 5—6 St. ganz auf. Während der Reaktion destilliren 2,5—3 k Anilin über. Die mit kupfernen Löffeln ausgeschöpfte Schmelze stellt eine steifflüssige, bronceglänzende Masse dar, welche nach dem Erkalten gemahlen wird.

II. Die Extraction.

Die gemahlene Schmelze wird mit 22,5 k krystallisirter gepulverter Soda gemischt und mit 30 l Wasser versetzt. Nach etwa einstündigem Erhitzen auf 80° wird die Masse absitzen gelassen, filtrirt und mit Wasser die Natronsalze weggewaschen. Man erhält so einen aus Antimon, Antimonoxyd, violettem Farbstoff, Fuchsin und Chrysanilin bestehenden Filterrückstand, dem sich beim Auskochen nur das Fuchsin und Chrysanilin entziehen lässt. Den Filterrückstand kocht man in einer mit Dampf heizbaren Kupferpfanne einmal mit 300 l, ein zweites Mal mit 200 l und ein drittes Mal mit 100 l Wasser ab. Das Filtrat des dritten Absuds salzt man mit Kochsalz aus, nur die Filtrate der ersten und zweiten Abkochung leitet man in flache, ausgebleite Krystallgefässe und überlässt die stark concentrirte Brühe der Krystallisation. Nach 24stündigem Stehen zieht man die Mutterlaugen ab und bringt die ausgeschiedenen Anilinrothkrystalle aufs Filter zum Abtropfen. Die Ausbeute an feuchter Farbe beträgt 7—7,5 k. Die von den Krystallen abgezogenen Mutterlaugen dienen zum 3—4maligen Abkochen neuer Mengen Rohfuchsins.

III. Die Reinigung.

1. Darstellung von gelbstichigem Fuchsin. 1 Th. feuchte Farbe wird in 0,5 Th. gewöhnlicher Salzsäure und etwas Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat mit Wasser auf Typestärke gebracht.

2. Darstellung von blaustichigem Fuchsin. Will man im Gegentheil ein blaustichig färbendes Fuchsin abtrennen, so wäscht man die feuchte Farbe erst mit verdünnter Essigsäure, d. h. entzieht den Krystallen das anhaftende Chrysanilin. Man extrahirt 1 Th. Farbe mit 0,5 Th. gewöhnlicher Essigsäure und 10 Th. Wasser, filtrirt, löst den Filterrückstand, wie eben beschrieben wurde, in dünner Salzsäure, filtrirt wieder und bringt das Filtrat mit Wasser auf die gewünschte Concentration.

IV. Die Verarbeitung der Rückstände.

Die nach 3—4maligem Abkochen des Fuchsins erhaltenen Mutterlaugen werden mit Kochsalz ausgefällt und der Farbstoff auf Braun verarbeitet.

Der nach dem Lösen der Fuchsinkrystalle in verdünnter Salzsäure erhaltbare Filterrückstand stellt ein schwarzbraunes Pulver dar. Dieses wird mit concentrirter

Schwefelsäure verrührt, mit viel Wasser versetzt und filtrirt, der Filterrückstand mit Wasser ausgewaschen, dann in heissem Wasser gekocht, die Farbbrühe filtrirt und erkalten gelassen. Man bekommt so ein grünes Pulver, das in Alkohol gelöst wird und purpurroth färbt.

Behufs Regeneration des Antimons wird der aus Antimon, Antimonoxyd und einem violetten Farbstoffe bestehende Schmelzabkochungsrückstand, wie man ihn durch dreimaliges Abkochen der Schmelze erhält, in einem Ofen geröstet, bis alle organische Substanz verbrannt ist, dann mit Kochsalz, Kohle und Soda gemischt und diese Mischung in einem anderen Ofen zu metallischem Antimon reducirt. Man gewinnt so zwei Drittel des Antimons wieder.

8. Arsensäureverfahren[1]).

I. Die Schmelze.

Geschichtliches.

Wenige Monate nach der Aufsehen erregenden Entdeckung Emanuel Verguin's fanden der englische Arzt H. Medlock und der Chemiker Edward Chambers Nicholson fast gleichzeitig und unabhängig von einander ein Verfahren zur Herstellung von Fuchsin durch Erhitzen von arsensaurem Anilin. Dieses Verfahren, das in England zum ersten Male von Medlock[2]) am 18. und von Nicholson am 26. Januar 1860 zum Patent angemeldet wurde, erhielt Ersterer patentirt. Nach der Medlock'schen Patentvorschrift[3]) erzeugt man das Fuchsin durch Mischen von 2 Th. Anilin mit 1 Th. wasserfreier Arsensäure und Erhitzen zum Sieden, welches so lange fortgesetzt wird, bis das Gemisch satte Purpurfarbe annimmt. In Frankreich wurde dasselbe Verfahren den französischen Chemikern Charles Girard und Georges de Laire[4]) am 1. Mai 1860 patentirt. Die Genannten geben in ihrem Patente[5]) ein ausführlich beschriebenes Verfahren zur Herstellung der Schmelze an. Danach bringt man in einen Destillirapparat 12 Th. Arsensäureanhydrid und 12 Th. Wasser. Sobald die Säure sich hydratisirt hat, setzt man unter Umrühren 10 Th. Anilin zu. Das Gemenge wird in Folge der Bildung von arsensaurem Anilin fest. Darauf erwärmt man behutsam. Die Masse wird wieder flüssig und es beginnt Wasser zu verdampfen. Bei einer Temperatur von 120°, die nicht höher als 160° steigen darf, geht das Anilin in den rothen Farbstoff über. Nach 4—5stündiger Einwirkung erhält man eine unter 100° flüssige Masse, die beim Erkalten hart und spröde wird und Bronceglanz besitzt. Bald nach der Entdeckung von Girard und de Laire erfolgte die Ausbeutung der Erfindung in der Fabrik der Herren Rénard Frères und Franc in Lyon. Wie Adolf Wurtz[6]) im Jahre 1862 mittheilt, stellte man in der genannten Fabrik die Schmelze wie folgt dar: Man erhitzt in einem im Luftbade sitzenden gusseisernen Kessel ein Gemenge von 15 k Anilin und 25 k Arsensäure von 76% As_2O_5-Gehalt während 3—4 St. auf 150—170°. Von Zeit zu Zeit

---

1) Vergl. O. Mühlhäuser, Dingl. polyt. Journ. B. 266. S. 455.

2) Dingl. polyt. Journ. B. 158. S. 146.

3) Reports of the Juries. S. 126. Anm. La Fuchsine. B. 1. S. 56. Anm.

4) Dingl. polyt. Journ. 1861. B. 159. S. 452. Rép. chim. appl. 1860. S. 305.

5) Das Patent der Herren Girard und de Laire vom 1. Mai 1860 verfiel wegen Nichtbezahlung der jährlichen Patentgebühr innerhalb der gesetzlichen Frist (La Fuchsine. B. 1. S. 25. Anmerkung).

6) Rapports du Jury international de l'exposition de Londres de 1862. B. 1. S. 295.

entnimmt man der Reaktionsmasse mit einem Stabe eine Probe. Sobald dieselbe beim Erkalten erstarrt, Bronceglanz und spröden Bruch besitzt, wird der Kessel entleert und die Masse erkalten gelassen.

Nur wenig Beachtung verdient ein im Jahre 1864 von D. Dawson[1]) genommenes englisches Patent, nach welchem man das Fuchsin durch Erhitzen einer wässrigen Arsensäurelösung mit Anilin unter Druck erhält. Aehnliche Angaben wie A. Wurtz machte auch Max Reiman[2]) im Jahre 1865. Bald darauf, 1867, ist der Arsensäureschmelzprozess in der Weise, wie er heute noch ausgeführt wird, von A. W. Hofmann, Ch. Girard und G. de Laire[3]) beschrieben worden. Spätere Mittheilungen von Charles Lauth[4]) (1867), Girard und de Laire[5]) (1873), A. Wurtz[6]) (1876) und Paul Schoop[7]) (1885) haben die ausführlicheren Mittheilungen der erstgenannten Forscher theils bestätigt, theils ergänzt. Die Zusammensetzung der die günstigsten Resultate gebenden Arsensäureanilinmischung haben schon Girard und de Laire in ihrem Patente angegeben. Untersuchungen über diesen Gegenstand führte R. Brimeyr[8]) im Laboratorium der La Fuchsine in Pierre-Bénite bei Lyon aus. Er kommt zur Ansicht, dass man eine um so günstigere und schönere Ausbeute an Fuchsin erhält, je näher das Mischungsgewicht von Säure und Anilin dem Molekularverhältniss 1 : 2 steht und je rascher die Operation zu Ende geführt wird. Die meisten der oben angeführten Fabrikationsvorschriften weisen in der That — wie folgende Tabelle zeigt — Mischungsgewichte auf, welche mit Brimeyr's Resultat in Einklang stehen.

Zeit	Autoren	Anilin	Arsensäure		Temperatur	Arsensäure	Anilin	Molekule Anilin[9])	Molekule As_2O_5
		Theile	Theile	Gehalt an As_2O_5					
				Proc.					
1860	H. Medlock	2	1	100	Siedepunkt	230	460	4,6	1
1860	Girard und de Laire	10	24	50	120 - 160°	230	191	1,9	1
1862	Rénard Frères et Franc	15	25	76	150—170°	230	182	1,8	1
1864	D. Dawson	—	—	77	—	230	279	2,3	1
1867	A. W. Hofmann, Girard und de Laire	800	1370	72	190 -200°	230	187	1,9	1
1867	Ch. Lauth	100	140	75	Siedepunkt	230	219	2,2	1
1873	Girard und de Laire	10	16	75	180—190°	230	191	1,9	1
1876	A. Wurtz	1000	1500	75	190—200°	230	204	2,0	1
1885	P. Schoop	500	1000	75	—	230	246	2,5	1

Zur Ausführung der Arsenschmelze bediente man sich zu Anfang der Fabrikation gusseiserner Schmelzkessel von 50 l Inhalt[10]), eine Grösse, die man im Jahre 1861

[1]) Chem. News. Bd. 9. S. 271.
[2]) Technologie des Anilins von M. Reiman. 1866. S. 62.
[3]) Rapports du Jury international de l'exposition universelle de Paris de 1867. B. 7. S. 241.
[4]) Dictionn. Chim. Wurtz. B. 1. S. 315.
[5]) Traité des dérivés de la Houille p. Girard et de Laire. 1873. S. 555.
[6]) Progrès de l'industrie des matières colorantes p. Wurtz. 1876 S. 52.
[7]) Dingl. polyt. Journ. 1885. B. 258. S. 276.
[8]) Dingl. polyt. Journ. 1866. B. 179. S. 395.
[9]) Das Molekulargewicht des Anilins ist = 100 angenommen.
[10]) Traité des dérivés de la Houille p. Girard et de Laire. 1873. S. 555.

für ungeheuer fand. Später führte man Kessel von 300 l[1]), 2500 l[2]), ja selbst 4000 l[3]) Inhalt in den Fuchsinschmelzereien ein. Grosse Schwierigkeiten und Unannehmlichkeiten hat seiner Zeit die Entleerung der Kessel verursacht. Während man heute die Schmelze gerade so weit eindickt, dass sie noch ausgeschöpft werden kann, oder von selbst aus einer am untersten Theile des Schmelzkessels angebrachten Oeffnung abfliesst, ging man früher in französischen Werken[4]) mit dem Eindicken so weit, dass weder ein Ausschöpfen noch ein Ablassen der Schmelze möglich war. Man machte daher die noch heisse Schmelze unter Zusatz von Wasser wieder plastisch und entleerte den Kessel mittels Dampfdruck in den Abkochkessel. Diese Art der Kesselentleerung ist, wie schon erwähnt, verlassen. Bei hinreichend grossem Kaliber der Ausflussöffnung des Schmelzkessels gelingt die Entleerung ohne Schwierigkeit, vorausgesetzt, dass die Schmelze nur so weit eingedickt wird, als es überhaupt nöthig ist.

Die Schmelze.[5])

Zur Herstellung der Schmelze dient der mit Rührwerk versehene Gusskessel[6]) A. Der Deckel des Kessels besitzt ein Mannloch zur Eingabe der Materialien; einen Stutzen zur Verbindung mit der Kühlschlange B und eine in den Deckel eingelassene — zur Aufnahme des Thermometers dienende und theilweise mit Oel gefüllte — Kanille. Am Boden des Kessels befindet sich eine weite, mit einem gusseisernen Zapfen verschliessbare Ablassöffnung.

Ein anderer Kessel A_1 steht in Reserve. Die Kessel A und A_1 sind derart eingemauert, dass das Feuer den Boden bestreicht und in einem fünfmal den Kessel umlaufenden Abzugskanal als Rauchgas dem Schornstein zugeführt wird. Beide Kessel sind mit einer gemeinschaftlichen Kühlschlange B verbunden, welche durch einen Strom kalten Wassers abgekühlt wird, um die während der Reaktion sich entwickelnden Dämpfe zu condensiren. Das Destillat wird in einem Gefäss D, das mit einem Ablasshahn und einem Wasserstand versehen ist, aufgefangen. Ein an der Abflussseite der Schmelzkessel etwa 25 cm hoch aufgemauerter Raum E dient zur Aufnahme der heissen Schmelze und als Zerkleinerungsraum. Vor dem Anfeuern bezw. während desselben wird der Schmelzkessel zunächst mit Anilinöl und Arsensäure beladen: 570 k syrupförmige Arsensäure von 74° B. und 340 k Rothöl von 1,008 spec. Gew. (bei 15°) werden gleichzeitig unter Umrühren einlaufen gelassen. Man erhält so ein Gemisch der Arseniate des Anilins, o- und p-Toluidins in Form einer weissen Gelatine, die schon bei mässiger Erwärmung schmilzt. Zur Einleitung der Reaktion bezw. Destillation wird die während der ganzen Schmelzdauer in Bewegung gehaltene Mischung durch Unterhaltung eines schwachen Feuers vorsichtig und langsam auf etwa 120° erhitzt, um ein Ueberschäumen, das bei allzu schnellem Erhitzen leicht eintritt, zu verhindern. Ist diese Temperatur annähernd erreicht, so

---

[1]) Dictionn. chim. p. Wurtz. B. 1. S. 315.

[2]) Rapports du Jury international de l'exposition de Paris 1867 p. Hofmann, Girard et de Laire. B. 7. S. 241.

[3]) Progrès de l'industrie des matières colorantes p. Wurtz. 1876. S. 52.

[4]) Rapports du Jury international de l'exposition de Paris p. Hofmann, de Laire et Girard. B. 7. S. 241.

[5]) Vergl. Tafel IX u. X.

[6]) Vergl. Tafel V, Fig. 25.

beginnt auch schon die Destillation und jetzt kann man die Hitze durch vermehrtes Heizen steigern, ein Uebersteigen des Kesselinhaltes ist nicht mehr zu befürchten.

Nach etwa siebenstündigem Erhitzen der durch Umrühren in Bewegung gehaltenen Mischung kommt die Temperatur im Inneren des Kessels auf ungefähr 180°, von nun ab führt man den Process so, dass die Temperatur nur noch langsam ansteigt, so dass nach weiteren 2 St. diejenige Temperatur erhalten wird, bei der die Oxydation zu Ende geführt wird. Dieselbe ist 185 bis 189°. Sobald das Thermometer 184° anzeigt, werden dem Kessel von Zeit zu Zeit Proben entnommen, um das Ende des Processes zu erfahren und dasselbe mit der Kesselentleerung zusammenfallen zu lassen. Von diesem Abpassen des richtigen Augenblickes hängt sowohl die Ausbeute als auch die mehr oder weniger leichte Verarbeitbarkeit der Schmelze ab. Erhitzt man nämlich die Masse nicht lange genug, so wird eine zu dünne, klebrige Schmelze erhalten, die sich nicht allein schlecht verarbeiten lässt, sondern dazu noch schlechte Ausbeute ergibt; erhitzt man im Gegentheil zu lange, so wird die Schmelze zu dick, bleibt im Kessel stecken und läuft nicht mehr heraus. Sie muss dann im Kessel erkalten gelassen und herausgebrochen [1]) werden. Zeigt die Probe das Ende des Processes an, so zieht man sogleich den Zapfen, behält aber das die Entleerung fördernde Rührwerk im Gang. Dem Kessel entströmt die cantharidenfarbige Schmelze als etwa 18 cm dicker Strom, der sich in der ausgemauerten Vorlage E ausbreitet und dieselbe in etwa 10 cm hoher Schichte anfüllt. Oft gelangt die heisse Masse nach dem Ablassen aus dem Kessel nochmals ins Arbeiten. Sie bläht sich auf und vergrössert ihr Volum. Diese Volumvergrösserung findet unter heftigem Aufwallen der Schmelze statt, Gase entbinden sich und das Ganze zeigt dieselben Erscheinungen wie das Erstarren des Magmas vulkanischer Laven unter Bimssteinbildung.

Die Regulirung der Wärme während des Schmelzens geschieht durch verminderte oder vergrösserte Zufuhr von Kohle, durch Bedecken des Feuers mit Asche oder endlich durch Herausziehen des Feuers aus dem Herde und Oeffnen der Feuerthür, behufs Abkühlung des Kessels durch Luftcirculation in den Zügen des Ofens. Die bequemste Art der Heizung ist hier, wie in vielen anderen Fällen, die Gasfeuerung, wie solche in verschiedenen Fuchsinwerken eingeführt ist.

Ausser an der Schmelzprobe kann das Fortschreiten des Processes und das Ende desselben auch an der Menge Anilin und Wasser, welche aus dem Kessel A in die Vorlage D überdestilliren, erkannt werden. Arbeitet man — wie es in der That geschieht — immer unter denselben Bedingungen in Bezug auf Concentrationsgrad der Arsensäure, Temperatur, Schmelzdauer, Mischungsverhältniss von Arsensäure und Anilin bei constanter Zusammensetzung des Anilins, so wird auch ein constantes Verhältniss zwischen erzeugter Schmelze und dem bei der Reaktion entweichenden Destillate zu constatiren sein. Die Destillatsmenge wird also den Massstab abgeben, mit dem der Process controllirt werden kann. Man kann in der That in übersichtlicher Weise am leicht zugänglichen Wasserstande der Vorlage das Ende der Reaktion durch Messen des Destillatvolums feststellen. Hat nämlich dieses die Höhe der Marke — die man sich ein für allemal feststellt — erreicht, so kann

---

[1]) Diese harte Arbeit endet meist damit, dass derjenige, der sie ausführt, sich eine Arsenvergiftung zuzieht, die zwar mit dem stets bereit liegenden Fuchs'schen Mittel schnell gehoben und ungefährlich gemacht wird. Man wird aber unter solchen Umständen unter einem die Fabrikation beeinträchtigenden Arbeiterwechsel zu leiden haben, da ein Arbeiter zum zweiten Male zu einer derartigen Arbeit nicht zu bewegen ist.

die Schmelze aus dem Kessel entleert werden. Es ist jedoch unzweckmässig, sich auf dieses Indicium allein zu verlassen, wird es vielmehr nur als ungefähren Hinweis auf das Ende der Operation, das Probeziehen aber als absolutes Mittel der Feststellung der Garheit der Schmelze betrachten.

Aus der nachfolgenden Tabelle ist die Temperatursteigerung einiger Ansätze zu entnehmen. Die endständigen Zeit- und Temperaturnotirungen sind in dem Augenblicke gemacht, wo die gezogene Probe das benöthigte Ablassen der Schmelze anzeigte und die Destillatsmenge das — durch die am Wasserstande angebrachte Marke — begrenzte Normalvolum von 330 l annähernd eingenommen, gerade erreicht oder nur wenig überschritten hatte.

Zeit	1	2	3	4	5
	Temperatur-Grad	Temperatur-Grad	Temperatur-Grad	Temperatur-Grad	Temperatur-Grad
7 Uhr 30 Minuten	—	—	—	115	—
8 „ — „	—	115	—	119	—
8 „ 30 „	114	120	—	121	116
9 „ — „	118	121	115	126	121
9 „ 30 „	121	124	119	132	125
10 „ — „	127	130	121	140	130
10 „ 30 „	132	139	125	148	138
11 „ — „	136	150	130	153	147
11 „ 30 „	144	160	138	161	158
12 „ — „	154	168	148	167	167
12 „ 30 „	163	176	158	170	172
1 „ — „	170	180	167	175	176
1 „ 30 „	174	182	173	178	178
2 „ — „	178	182	175	180	180
2 „ 30 „	180	183	177	182	181
3 „ — „	180	185	180	182	182
3 „ 30 „	187	189	180	185	183
4 „ — „	—	—	182	189	187
4 „ 30 „	—	—	184	—	—
5 „ — „	—	—	187	—	—
5 „ 10 „	—	—	187	—	—

Im milchigen Destillate scheidet man Anilin und Wasser durch Einrühren von 50 k Kochsalz. Das auf der Salzlauge schwimmende Oel wird abgehebert, erstere verloren gegeben. Da das ungefähr 140 k wiegende Anilindestillat wegen seines Gehaltes an Paratoluidin noch einmal zu einer Schmelze verwendet „ausgenutzt“ werden kann, so wird dasselbe bei der folgenden Operation — nachdem sein Gewicht durch frisches Oel auf 340 k gebracht worden ist — wieder verschmolzen. Das nunmehr resultirende Destillat, die échappés par excellence — welche der Hauptmenge nach aus o-Toluidin und Anilin bestehen — kann nicht mehr mit Vortheil mit Arsensäure verarbeitet werden, findet vielmehr Verwendung zur Herstellung von Saffranin und Azofarbstoffen.

Folgende Tabelle ergänzt das eben Besprochene und zeigt an einigen Beispielen den Wechsel der Mengen an überdestillirendem Anilin, die im Mittel 135 bis 140 k betragen sollen.

Nummer der Schmelze	Frisches Rothöl k	Destillat	Nummer von Schmelze	Gesammtöl k	Arsensäure k
I	340	—	—	340	570
II	204	136	I	340	570
III	340	—	—	340	570
IV	205	135	II	340	570
V	340	—	—	340	570
VI	200	140	V	340	570

Das Gewicht einer Schmelze beträgt im Mittel 11½ Centner.

Die unter normalen Verhältnissen dargestellte Rothschmelze enthält:

1. Arsenige Säure,
2. Arsensäure,
3. Farbstoffe: a) Fuchsine:
   Pararosanilin,
   Methyl-Pararosanilin (Rosanilin),
   Dimethyl-Pararosanilin (Rosotoluidin),
   b) Phosphine:
   Chrysanilin,
   Methylchrysanilin (Chrysotoluidin),
   c) Induline:
   Violanilin,
   Mauvanilin,
   d) Braune Farbstoffe,
4. Humusartige Substanzen von unbekannter Natur.
5. Ammoniumarsenit und Ammoniumarseniat.

Die Bildung phenylirter Fuchsine, Phosphine und Induline wird eintreten, sobald aus Versehen mehr Anilin angewendet worden ist, als dem Verhältniss 1 As_2O_5 auf 2 Mol. Anilin entspricht. Dann wird, sobald alle Arsensäure zu arseniger Säure reducirt ist, auch Phenylirung statthaben. In der That bemerkt man gegen das Ende der Reaktion stets eine Ammoniakentwicklung. Endlich kann die Menge der braunen Farbstoffe bedeutend gesteigert werden, wenn die zum Schmelzen vorgeschriebene Temperatur überschritten wird.

Die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Schmelze hängt wesentlich auch von der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung des Anilinöles ab. Seit Anfang der Fabrikation hatten die Fabrikanten die Wahrnehmung gemacht, dass der Erfolg ihres Betriebes wesentlich von der Natur des Anilins, welches sie in Reaktion brachten, abhängig sei, jedoch ohne sich über die Ursachen, denen man den Grund dieser Erscheinung zuschreiben musste, genauere Rechenschaft abzulegen. Sie constatirten wohl das Vorhandensein einer gewissen Beziehung zwischen den Siedepunkten des angewendeten Anilinöles und der Ausbeute an Farbstoff, aber damit hörte alle ihre Wissenschaft auf. Sie beschränkten sich bei der Werthbestimmung des Anilinöls darauf, dasselbe zu destilliren und verwendeten zur Fabrikation nur solche Oele, die, verglichen mit einem Type, d. h. mit einem Oele, das gute Resultate gab, ungefähr in denselben Temperaturgrenzen überdestillirten. Die Epoche machenden

Arbeiten A. W. Hofmann's [1]) über das Rosanilin, die Ermittlung seiner Zusammensetzung und namentlich die Mittheilung der überraschenden Thatsache [2]), dass diese Base keineswegs, wie man bis dahin annahm, ein Derivat des reinen Anilins sei, sondern seinen Ursprung der Gegenwart einer gewissen, im Anilinöl enthaltenen Menge Toluidin verdanke, gaben den Schlüssel zur Ausarbeitung eines auf rein empirischem Wege gefundenen Verfahrens. Die Hofmann'sche Rothbildungstheorie und die Erfahrung, dass die Ausbeute und Qualität der Schmelze wesentlich von dem Verhältniss, in dem sich Anilin und Toluidin im Handelsanilin vorfinden, abhängt, liess die Herstellung des Rothöles durch Mischen der Bestandtheile wünschenswerth und dringend erscheinen, denn nur mit einem Oele von bekannter Zusammensetzung entging man allen Eventualitäten, denen man beim Arbeiten mit einem unbekannten Stoffe, wie ihn das frühere Handelsanilin darstellte, ausgesetzt war. Man verdankt namentlich Théodore Coupier [3]) den ausserordentlichen Erfolg, von welchem diese zeitgemässen Bestrebungen begleitet waren. Indem er sich auf die von A. W. Hofmann aufgestellte Theorie stützte, stellte er, um eine den theoretischen Anforderungen völlig entsprechende Oelmischung zu ermöglichen, diejenigen Basen [4]) in fast reinem Zustande dar, die zur Rosanilinbildung beitragen.

Dank der Einführung des Kolonnenapparates in die Kohlenwasserstoffrectification durch Coupier wurde die Trennung von Benzol, Toluol u. s. w. und also auch die Einzelnitrirung dieser Kohlenwasserstoffe technisch ausführbar, und nachdem Rosenstiehl [5]) das Handelstoluidin Coupier's in seine Componenten o- und p-Toluidin trennen gelehrt und auch eine Methode zu ihrer quantitativen Bestimmung [6]) angegeben hatte, war es erst möglich, das constante Verhältniss zu entdecken, in welchem sich o- und p-Toluidin stets im technischen Toluidin vorfinden. Die von Rosenstiehl [7]) angeregten Versuche, welche der Fuchsintechniker mit Oelen ausführte, die er durch Mischen der drei Componenten darstellte, ergaben die für den Schmelzprocess günstigste Anilinmischung, deren Zusammenstellung nunmehr auch jederzeit im Grossen ausgeführt werden konnte. Nach Carl Häussermann [8]) hat das Rothöl in fast allen Fabriken, welche nach dem Arsensäureverfahren arbeiten, bei 15 ° C. ein spec. Gew. von 1,008, es destillirt zwischen 190 bis 198 ° über und wird durch Mischen von 1 Th. Anilin, mit 2 Th. gewöhnlichem Toluidin erhalten. Da das fabrikmässig hergestellte Toluidin fast immer aus 36 % p-Toluidin und etwa 64 % o-Toluidin besteht, so ergibt sich als Zusammensetzung ein Gehalt von 33,3 % Anilin, 24,0 % p-Toluidin und 42,7 % o-Toluidin. Thatsächlich erhält man auch durch Mischen dieser drei Componenten in den angegebenen Verhältnissen ein mit dem gewöhnlichen Rothöl hinsichtlich Siedepunkt und spec. Gew. völlig übereinstimmendes Produkt.

Die genannten Zahlen stehen nun keineswegs in Einklang mit der Theorie,

---

1) A. W. Hofmann, Compt. rend. B. 54. S. 428.
2) Dingl. polyt. Journ. 1863. B. 169. S. 374 u. 376.
3) Coupier, Bull. soc. indust. Mulhouse. B. 36. S. 260 u. Dingl. polyt. Journ. 1866. B. 181. S. 385.
4) Betreffs Qualität der Coupier'schen Basen vergl. die Mittheilung von Rosenstiehl, Bull. soc. industr. Mulhouse. 1866. B. 36. S. 264 u. Dingl. polyt. Journ. B. 181. S. 389.
5) Dingl. polyt. Journ. 1866. B. 181. S. 389.
6) Dingl. polyt. Journ. 1872. B. 204. S. 326.
7) Dingl. polyt. Journ. 1866. B. 181. S. 389; Bull. soc. industr. Mulhouse. B. 36. S. 264.
8) Privatmittheilung.

welche zum Aufbau des Rosanilins ein Oel von folgender Zusammensetzung fordert: 30 % Anilin, 35 % p-Toluidin und 35 % o-Toluidin.

Eine Mischung dieser Zusammenstellung gibt eine allzu geringe Ausbeute an Fuchsin; um die Maximalausbeute zu erhalten, müssen weit grössere Mengen o-Toluidin in Anwendung gebracht werden, als die Theorie verlangt. Die Gegenwart eines gewissen Toluidinüberschusses ausser demjenigen Toluidin, welches zur Rosanilinbildung verwendet wird, scheint zur Erleichterung der Reaktion beizutragen.

Von grossem Einfluss auf die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Schmelze ist auch die Temperatur. Leider ist dieser Einfluss bis heute nur ungenügend studirt worden. Es ist aber wahrscheinlich, dass jeder der Farbstoffe, welche aus Anilin und den beiden Toluidinen unter dem Einfluss der Arsensäure entstehen, sich nur bei einer gewissen Temperatur, die immer für denselben Körper dieselbe ist, entwickelt. Die Schwierigkeit der Bestimmung der Bildungspunkte der einzelnen Farbstoffe mag die Ursache sein, dass dieselbe, trotz des Interesses, das man hat, sie zu kennen, nicht ausgeführt worden ist.

Nicht ohne Einfluss ist die Temperatur auf die gebildeten Arsenite und Arseniate am Schlusse der Operation: die Endtemperatur. Unter 190° wird wohl keiner der in der Schmelze vorhandenen Farbstoffe sonderlich angegriffen werden, selbst nicht bei Gegenwart von überschüssiger Arsensäure. Ueber 190° aber erleiden alle diese Farbstoffe, insbesondere aber bei Gegenwart von Arsensäure, eine Zersetzung. So geht das Anilinroth nach Girard und de Laire[1]) beim Erhitzen mit arsensaurem Anilin in braun färbende Stoffe über. Bei ungefähr 210° zersetzt sich das Rosanilin unter NH_3-Entwicklung — wie Nicholson[2]) gezeigt hat — in ein unlösliches Violett. Anderseits erleiden Violanilin und Mauvanilin ähnliche Zersetzungen. Man muss also dieser doppelten Wirkung der hohen Temperatur und der Arsensäure auf die Farbstoffe die Bildung granatrother, violetter und brauner Farbstoffe zuschreiben. Daraus folgt, dass man gegen das Ende der Operation die Temperatur mässigen und ein höheres Erhitzen als 190° vermeiden soll. Es ist eine jener Temperaturgrenzen, welche man, da sie nicht überschritten werden darf, kluger Weise auch nicht zu erreichen strebt. Im Allgemeinen ist zu bemerken, dass eine höhere Temperatur die Dauer der Schmelzung abkürzt, das Gewicht des überdestillirenden Anilins vermehrt, das Gewicht der Rothschmelze aber vermindert. Eine zu niedere Temperatur verlängert die Dauer der Schmelze, vermehrt das Gewicht des nicht umgewandelten Anilins, das, da es in der Schmelze hinterbleibt, auch das Gewicht der letzteren, nicht aber die Ausbeute an Fuchsin erhöht.

II. Die Zerkleinerung der Schmelze.

Zu einer Zeit, als die Schmelze noch in offenen Bütten abgekocht wurde, war die vollständige Extraktion des Farbstoffes nur möglich, wenn die Schmelze dem heissen Wasser in fein vertheiltem Zustande dargeboten wurde. Man bemühte sich daher, die Schmelze zu zerkleinern und nahm diese Arbeit in den ersten Anfängen der Fabrikation in Mörsern vor. Um die Arbeiter von dieser überaus schädlichen Beschäftigung zu befreien, wurden später Pulverisirapparate in den Fuchsinwerken eingeführt. Da aber das Zerkleinern der Schmelze mit Störungen verknüpft ist, sie

---

[1]) Reports of the Juries by A. W. Hofmann, S. 125; engl. Pat. Nr. 147 v. 20. Jan. 1862.
[2]) La Fuchsine. B. 1. S. 32.

sich beim Mahlen hinreichend erwärmt, um theilweise zu erweichen und plastisch zu werden, so war die Beschaffung passender Mahlvorrichtungen sehr schwer. Anderseits konnte trotz der Anwendung geschlossener Mühlen die Verbreitung des giftigen Mehlstaubes in der Atmosphäre des Arbeitsraumes nicht verhindert werden. Seitdem jedoch die Schmelze in geschlossenen und mit Rührwerk versehenen Kesseln unter Druck abgekocht wird, hat man das trockene Mahlen der Schmelze aufgegeben und behielt das nasse Pulverisiren nur da bei, wo es sich um die Wiedergewinnung der im Ueberschuss zugesetzten Arsensäure handelt. In diesem speciellen Falle wird, wie Schoop[1]) berichtet, die Schmelze in einem Kollergange unter Zusatz von Wasser zerrieben, Schlamm und verdünnte Arsensäure durch Filtration getrennt und letztere auf den Gebrauchsgrad eingedampft. Diese Zerkleinerungsoperation bezweckt aber nicht eine Vertheilung behufs erleichterter Extraktion des Farbstoffes, sondern vielmehr die vollständige Aussüssung von im Ueberschuss verwendeter Arsensäure. Da man in der Mehrzahl der Fuchsinbetriebe nur so viel Arsensäure anwendet, als zur Oxydation des Anilins nöthig ist, so nimmt man von einer derartigen, etwas umständlichen Behandlungsweise Abstand und begnügt sich damit, die Schmelze mit einem Brecheisen in handgrosse Stücke zu zerstossen, eine Operation, welche rasch auszuführen ist, verhältnissmässig geringes Stauben verursacht und dem Zwecke vollständig genügt. Als Schutzvorrichtung gegen den Arsenstaub wird den Arbeitern gewöhnlich das Umbinden eines Tuches um Mund und Nase anempfohlen. Es ist augenscheinlich, dass sich ein solcher Schutz als ungenügend erweist. Der Staub, dessen man sich erwehren will, ist zerfliesslich, der Wasserdampf der Respiration verdichtet sich im Tuche, befeuchtet es nach und nach, macht den Staub anhaften und imprägnirt die Binde mit Gift, welches alsdann auf Gesicht und Lippen wirkt. Es können auf diese Weise leicht Vergiftungsfälle vorkommen, im günstigsten Falle haftet der Staub auf der Haut fest und zerfrisst sie unter Bildung schmerzhafter Geschwüre.

III. Die nasse Behandlung der Rothschmelze.

Die Behandlung der Schmelze auf nassem Wege bezweckt die Trennung der in derselben vorhandenen technisch verwerthbaren Farbstoffe von den Säuren des Arsens und die Abgrenzung von Zwischenprodukten, welche bei nachfolgender Reinigung in Handelsprodukte übergeführt werden können. Die Isolirung dieser als Rohfuchsin und Rohcerise zu bezeichnenden Zwischenprodukte ist lange Zeit mit Schwierigkeiten verbunden gewesen. Erst als die Anwendung constant zusammengesetzter Rothöle die regelmässige Herstellung der Fuchsinschmelze gestattete und wissenschaftliche Arbeiten die Kenntnisse über die Zusammensetzung der Schmelze und die Eigenschaften ihrer Bestandtheile erweiterten, gelang es, die älteren Verfahren so umzugestalten, dass die Trennung der werthvollen Farbstoffgemenge von den nicht verwerthbaren Pigmenten und die Abscheidung der ersteren in passender Form und in arsenarmem Zustande möglich wurde.

Geschichtliches.

Zu Anfang der Industrie, im Jahr 1860, zu einer Zeit, als man grosse Ansprüche an die Reinheit des Fuchsins nicht machte, mochte wohl die im Patente

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. B. 258. S. 276.

von Girard und de Laire[1]) aufgezeichnete Methode der Reinigung, nach welcher die Schmelze mit Wasser und Salzsäure abgekocht und das Filtrat mit Natron gefällt wird, genügen. Alles Arsen bleibt hierbei als arsensaures und arsenigsaures Natron in Lösung, der Farbstoff fällt als Base aus, wird filtrirt und kann mit Säuren wieder in Lösung gebracht werden.

Diese Methode, welche ein unrein färbendes, aber ziemlich arsenfreies Fuchsin liefert, wurde aus ökonomischen Gründen dahin abgeändert, dass man statt Natron die weniger theure Soda zum Ausfällen des Farbstoffes benutzte. In dieser modificirten Form ist das Verfahren im Jahr 1862 in der Fabrik der Herren Rénard Frères et Franc in Lyon in Gebrauch gewesen. Wie Wurtz[2]) mittheilt, wurde die zerkleinerte Schmelze mit 2 Th. gewöhnlicher Salzsäure unter Einleiten von Dampf gekocht, vom Rückstand durch Filtration getrennt, die klare Lösung mit Soda ausgefällt und der abgeschiedene Farbstoff mit dem Schaumlöffel abgehoben. Bei dieser Arbeitsweise wird als Schmelzabkochungsrückstand ein Gemenge von arseniger Säure mit Violanilin und Mauvanilin erhalten. In Lösung gehen wenig Mauvanilin, alle Fuchsine und Phosphine in Form der arsen-, arsenig- und chlorwasserstoffsauren Salze. Beim Neutralisiren des Filtrates mit kohlensaurem Natron scheidet sich sämmtlicher Farbstoff in Kuchenform aus, während Arsensäure und arsenige Säure als Natronsalze in Lösung gehen. Beim Abkochen des Kuchens, der ein Gemenge von salzsauren Fuchsinen und Phosphinen mit freier Mauvanilinbase darstellt, mit Wasser gehen die Chlorhydrate in Lösung, während Mauvanilinbase als Rückstand bleibt. Das heisse Filtrat scheidet beim Erkalten das Fuchsin in Krystallen, das Phosphin und geringe Mengen eines violetten Farbstoffes als Harz ab. Diese Abscheidung wurde, wie Wurtz mittheilt, einer nochmaligen Krystallisation unterworfen. Die kostspielige und schwer ausführbare Methode, welche ein verhältnissmässig reines, arsenarmes Produkt ergab, wurde in der Folge dadurch ökonomischer gemacht, dass man — wie Reimann[3]) es thut — die theure Soda durch die billige Kreide ersetzte. Nach wie vor blieb aber dem Verfahren das lästige Aufschäumen beim Karbonatzusatz und die schwer durchführbare Filtration der Massen anhaften. Habedank[4]) suchte die Verwendung von Salzsäure und Soda dadurch zu umgehen, dass er die Schmelze mit Wasser, dem so viel Kochsalz zugesetzt ist, als zur Umwandlung aller in der Schmelze vorhandenen Arsensäuren in Natriumarseniat und -arsenit nöthig ist, abkocht. Der von der Natronsalzlösung getrennte Farbstoff[5]) gibt bei der fraktionirten Abkochung mit heissem Wasser verschieden reine Fraktionen, von denen die erste — als unrein — mit Kochsalz ausgesalzen, die übrigen der Krystallisation überlassen bleiben. Diese Methode, welche die gründliche Wegschaffung des Arsens aus der Schmelze bezweckt, liefert in der That ein arsenarmes, aber auch ein unrein färbendes Fuchsin, das durch

[1]) Dingl. polyt. Journ. 1861. B. 159. S. 229 u. 452.
[2]) Rapports du Jury international de l'exposition de Londres de 1862. B. 1. S. 295.
[3]) M. Reimann, Technologie des Anilins. Berlin 1886. S. 64.
[4]) Dingl. polyt. Journ. 1864. B. 171. S. 73.
[5]) Nach Brimeyr (Dingl. polyt. Journ. 1867. B. 184. S. 145) erhält man beim Abkochen der Schmelze mit Kochsalzlösung nach dem Erkaltenlassen einen Kuchen, welcher, im Gewicht ungefähr 50 bis 60 Proc. von der Rohmasse betragend, den meisten Farbstoff, etwas arsenige Säure und den unlöslichen Rückstand enthält. Nach dem Ausziehen mit Wasser ohne Säure verbleiben 18 bis 20 Proc. violettblauer Farbstoff und schwarzer Rückstand. In Lösung gehen 52 Proc. arsenige Säure, also beinahe die ganze Menge der angewendeten, wenn man die in der Schmelze enthaltene zu 56 bis 58 Proc. berechnet.

Umkrystallisiren nur schwer reiner zu erhalten ist. Das Verfahren hat indessen den zeitlichen Bedürfnissen des Marktes ebenso genügt, wie ein von J. Levinstein [1]) im Jahre 1864 beschriebenes Verfahren. Der letztgenannte Techniker kocht die Schmelze einfach in Wasser ab, erhält als Schmelzabkochungsrückstand ein Gemenge von arseniger Säure, Violanilin und Mauvanilin, im klaren Filtrate eine Lösung der Arseniate und Arsenite des Fuchsins und Phosphins neben Mauvanilinarseniat. Beim Erkalten der Lösung werden Fuchsinkrystalle erhalten, denen Mauvanilin und Spuren der Phosphine als harzige Bestandtheile anhängen.

Als ein grosser Fortschritt ist es zu betrachten, dass man die von Habedank und Levinstein empfohlenen Verfahren in geeigneter Weise combinirte, d. h. die Schmelze nur mit Wasser abkochte und erst im Filtrate die Umwandlung und Abscheidung der Farbstoffe mit Kochsalz vornahm. Diese Methode, welche von Hofmann, Girard und de Laire [2]) im Jahre 1867 beschrieben worden ist, wurde wie folgt ausgeführt:

300 k Schmelze werden in 1500 k Wasser mit direktem Dampfe etwa 4 bis 5 Stunden gekocht, die Lösung abklären gelassen und das Filtrat durch Einrühren von 360 k Kochsalz vollständig ausgefällt. Man erhält so den Farbstoff als ein Produkt von ziemlicher Löslichkeit und Reinheit der Nuance, das bei nochmaligem Umkrystallisiren ein zur Zeit genügend reines Fuchsin bei guter Ausbeute lieferte. Diese Reinigungsweise erfuhr eine bedeutende Verbesserung, als die von A. W. Hofmann begründete Chemie der Arsensäureschmelze durch die Arbeiten von Girard, de Laire und Chapotaut [3]) noch weiter aufgeklärt wurde. Man wusste nunmehr die Eigenschaften aller wesentlichen in der Schmelze enthaltenen Bestandtheile und war in den Stand gesetzt, auf Grund dieser Eigenschaften die Schmelzbestandtheile zu trennen. Aus der Farbstoffbrühe fällte man in Zukunft nicht mehr sämmtlichen Farbstoff mit Kochsalz aus, suchte vielmehr diejenigen Farbstoffe, die sich vom eigentlichen Fuchsin durch grössere Löslichkeit auszeichnen, in den Mutterlaugen zu behalten. Diese Methode der Schmelzhandlung ist von Wurtz [4]) im Jahre 1876 beschrieben worden. Danach kocht man die Schmelze mit wenig Wasser unter Druck ab, lässt das heisse Filtrat in Klärgefässen behufs Absonderung der violetten Farbstoffe auf 60 bis 70° erkalten, decantirt die klare Brühe und versetzt nun erst die von Mauvanilin befreite Flüssigkeit mit Kochsalz. Da man auf 100 Th. Schmelze 120 Th. Kochsalz anwendet, so wird aus der stark concentrirten Farbbrühe alles Rosanilin und ein Theil der gelben Farbstoffe ausgefällt, während ein gelbrothfärbendes Farbstoffgemisch, das Rohcerise, in der Mutterlauge bleibt. In ähnlicher, aber weniger ökonomischer Weise gewinnt auch Schoop [5]) (1885) das Rohfuchsin durch Abkochen von 100 Th. Schmelze in 4000 l Wasser und Versetzen des Filtrates mit 230 k Salz. Da bei derartiger Behandlungsweise immer noch viel Phosphin mit den Fuchsinen ausfällt und beim Zusatz von wenig Kochsalz zu viel Fuchsin in Lösung bleibt, so benutzte man die Eigenschaft der Phosphine, in Säuren bedeutend löslicher zu sein als Fuchsin, um sie in Lösung zu behalten. Man säuert zu dem Zweck die Schmelzabkochung mit Salzsäure an und setzt Kochsalz zu. Auf diese Weise gelingt es, fast alles Fuchsin abzuscheiden, beinahe alles Phosphin und andere

[1]) Dingl. polyt. Journ. 1865. B. 176. S. 155.
[2]) Rapports du Jury international de l'exposition de Paris de 1867. B. 7. S. 243.
[3]) Zeitschr. f. Chem. 1867. S. 17 u. 236.
[4]) Progrès des matières colorantes artificielles p. Wurtz. 1876. S. 55.
[5]) Dingl. polyt. Journ. 1885. B. 258. S. 276.

leicht lösliche rothe Farbstoffe in Lösung zu behalten. Diese Methode der nassen Behandlung gibt in Bezug auf Ausbeute und Qualität des Farbstoffes das beste Resultat und ist auch noch in Ausübung.

Die Ausfällung der in den Mutterlaugen verbleibenden Farbstoffe geschieht im wesentlichen heute noch so, wie sie von Levinstein[1]) (1864), Kopp[2]) (1874), Wurtz[3]) (1876), Häussermann[4]) (1881) und Schoop[5]) (1885) geschildert worden ist. Man versetzt entweder mit Kalk oder mit Soda und gewinnt das Rohcerise durch Abschöpfen. Die Gewinnung des Anilins aus den entfarbstofften und mit Kalkmilch überalkalisirten Laugen erwähnt Wurtz[6]) im Jahre 1876.

Die Schmelzabkochung und die Gewinnung der Zwischenprodukte.

Die Rothschmelze wurde zu Anfang der Industrie in offenen Gefässen aus Holz oder Eisen mit Salzsäure oder reinem Wasser extrahirt. Erst Mitte der sechsiger Jahre fing man an, die Abkochung in mit Rührwerk versehenen geschlossenen Cylindern unter Druck vorzunehmen. Vollständige Extraktion der Schmelze, Ersparniss an Wasser, Dampf und Fällmaterial, an Zeit und Arbeit waren die unmittelbaren Folgen der Einführung dieser rationellen Arbeitsweise, welche heute noch ausgeübt wird. Als Kochgefäss dient ein aus Kesselblech erstellter, mit Rührwerk versehener liegender Cylinder[7]) F von etwa 4000 l Inhalt. Der Kessel F besitzt ein am Dom angebrachtes Mannloch zur Eingabe der Materialien. Am untersten Theile des etwas geneigt aufgestellten Kessels befindet sich ein Arbeitsloch zur Ausstossung der Rückstände. Die Verbindung mit der Dampf- und Wasserleitung gestattet die Extraktion mit kochendem Wasser, welche durch das Rührwerk unterstützt wird. Das oberhalb des Kessels F auf einem Holzgestell ruhende Druckfilter[8]) G dient zur Filtration des „abgeruhten“ Farbextractes, der als Filtrat in einen der Rohfuchsinkrystallisationskasten H, H_1, H_2 oder H_3 geleitet wird. Ein über dem Kochkessel F aufgestellter eiserner Behälter J nimmt die durch nochmalige Abkochung des Schmelzabkochungsrückstandes resultirende, wenig Farbstoff enthaltende Farbbrühe auf, welche behufs Verarbeitung einer frischen Schmelze an Stelle von reinem Wasser wieder in den Kessel F zurückfliessen gelassen wird.

Die unterhalb der Rohfuchsinkrystallisationskasten H, H_1, H_2 und H_3 stehenden Rohcerisekasten K und K_1 dienen zur Aufnahme der Rohfuchsinmutterlaugen. Nach dem Ausfällen des Rohcerise wird dieses mit Schaumlöffeln abgeschöpft und die nur noch wenig Farbstoff suspendirt enthaltenden Laugen behufs Gewinnung dieser letzten Mengen Farbstoff in ein Druckfass[9]) L abgezogen und durch die Filterpresse[10]) M filtrirt. Das anilinhaltige Filtrat läuft direkt in den Destillationskessel[11]) N, in welchem das Anilin durch Wasserdampf abgetrieben wird.

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. 1865. B. 176. S. 155.
[2]) Traité des matières colorantes artificielles p. Bolley et Kopp. 1874. S. 143.
[3]) Progrès de l'industrie des matières colorantes p. Wurtz. 1876. S. 55.
[4]) Die Industrie der Theerfarbstoffe. 1881. S. 24.
[5]) Dingl. polyt. Journ. B. 258. S. 276.
[6]) Progrès de l'industrie des matières colorantes p. Wurtz. 1876. S. 56; vergl. auch Dingl. polyt. Journ. B. 179. S. 382.
[7]) Tafel II, Fig. 7.
[8]) Tafel I, Fig. 6.
[9]) Tafel II, Fig. 10.
[10]) Tafel II, Fig. 12.
[11]) Tafel V, Fig. 21.

Die spröde, in Stücke zerschlagene Masse wird, wenn die allererste Schmelze verarbeitet werden soll, mit Wasser, in allen anderen Fällen aber mit der sogen. „Schmelzrückstandsbrühe“ abgekocht, welche man durch Abkochung des nach der ersten Extraktion zurückbleibenden Rückstandes mit frischem Wasser erhält. In den Kessel wird zunächst Schmelzrückstandsbrühe eingefüllt und ein Volum von 2400 l Flüssigkeit eventuell durch Nachfüllen mit Wasser bis zum Markirhahn hergestellt. Die Schmelze wird bei gehendem Rührwerk zur kochenden Flüssigkeit eingegeben. Ist der Apparat beschickt, so schliesst man den Kessel, bringt den Druck mit Dampf auf 1,5 At. und erhält diese Spannung unter Inganghaltung des Rührwerkes etwa 1 Stunde lang. Es geht fast aller Farbstoff als arsensaures Salz in Lösung. Nach einstündiger Behandlung stellt man Rührwerk und Dampfzufuhr ab. Der Druck sinkt während 1½ Stunden auf 0,3 At. zurück, so dass jetzt durch Oeffnen eines am Mannlochdeckel angebrachten Hahnes der Ueberdruck des Kochers „abgeblasen“ werden kann. Die heisse Behandlung der Schmelze dauert im Ganzen ungefähr 3 Stunden. Da der Kessel etwa 2 Stunden der Ruhe überlassen bleibt, ehe der Kesselinhalt filtrirt wird, so setzt sich der in saurem Wasser unlösliche Antheil als mürbe, mehr oder weniger von Harz durchsetzte Masse zu Boden. Nur wenig harziger Rückstand bleibt in der der Ruhe überlassenen heissen Brühe suspendirt. Man trennt von Harz und festem Rückstand durch Filtration. Da nicht der ganze Kesselinhalt filtrirt wird, sondern nur die wenig Rückstand enthaltende Flüssigkeit und eine grosse Filtrirfläche, der gutartigen Filtration halber, unnöthig wird, so gebraucht man zweckmässig ein Druckfilter. Die Anwendung des letzteren hat in diesem speciellen Falle Manches vor der der Filterpresse voraus. Das auf einem Gestell ruhende Druckfilter G ist oberhalb des Kessels F auf dem Podium aufgestellt und kann mit einem in den Kessel eingesetzten Steigrohr mittels des Kautschukschlauches eines Quetschhahnes in Verbindung gebracht werden. Soll filtrirt werden, so bringt man das Innere des Kessels auf Atmosphärendruck, führt ein Steigrohr durch einen am Kessel angebrachten Stutzen in den Kessel ein, stellt die Verbindung mit dem Druckfilter her und setzt durch Zufuhr von Dampf die Filtration in Gang. Das Steigrohr, welches nicht ganz bis auf den Boden des Kessels reicht, sondern sich bis auf etwa 10 cm der auf dem Kesselboden liegenden Rückstandschichte nähert, wird, sobald demselben keine Flüssigkeit mehr entströmt, durch ein etwas längeres Steigrohr ersetzt, welches bis auf den Boden der Harzdecke geht. Man filtrirt damit den letzten, ziemlich viel Rückstand enthaltenden Antheil der Flüssigkeit. Durch dieses zweimalige Einsetzen verschieden langer Röhren in den Kochkessel F bewerkstelligt man eine sehr glatte Filtration, denn bei der Anwendung des kurzen Steigrohres geht die Hauptmenge der Flüssigkeit, da sie kaum Rückstand enthält, sehr rasch durchs Filter, was nicht der Fall wäre, wenn von vornherein das bis auf den Boden reichende Rohr in Anwendung gebracht würde. Im letzteren Falle würde das Filter bald, durch Harz verschmiert, für Flüssigkeit fast undurchdringlich werden, die Filtration würde nur langsam fortschreiten können, bezw. bald vollständig aufhören. Ein Filterwechsel wäre dann nothwendig, was wegen der darauf zu verwendenden Zeit mit einer Deconcentration der Brühe, in Folge eintretender Abkühlung, gleichbedeutend ist. Ein neues Aufkochen der Brühe würde nöthig, Zeit und Arbeit müssten geopfert werden. Man filtrirt deshalb zweckmässig mit der kurzen Steigröhre den abgeklärten Theil, mit der langen den trüben Theil der heissen Farbbrühe. Das Filtrat leitet man in einen der auf einem Podium stehenden Krystallisationskasten H, H_1, H_2 oder H_3. Ist zu Ende filtrirt, so öffnet man das Filter

durch Abheben des Deckels, welcher mittels Zwingschrauben am Filterkasten befestigt ist; dann löst man das mit Schrauben befestigte, zur Verstärkung und Anpressung des Baumwolltuches dienende Sieb, das im Inneren des Eisenkastens auf einspringenden Rändern aufliegt, los, nimmt das Baumwolltuch heraus, reinigt dasselbe und setzt den Kasten für die nächste Filtration in Stand.

Da der im Kochkessel verbleibende Rückstand noch extrahirbaren Farbstoff enthält, so wird derselbe einer zweiten Extraktion unterworfen. Man löst erst das Rührwerk von dem die Rührarme festhaltenden Harze los, füllt den Kessel von Neuem mit 2000 l Wasser an, setzt das Rührwerk in Gang und erhitzt zum Kochen. Zur kochenden Masse gibt man 10 k Arsensäure. Der Kessel wird geschlossen und während einer Stunde die durch Umrühren in Bewegung gehaltene Masse auf 1 At. Druck erhitzt. Man stellt das Rührwerk ab und lässt den Druck im Kessel innerhalb einer Stunde auf 0,3 At. zurückgehen. Nach dem Abblasen des Dampfes filtrirt man die heisse Brühe unter den oben citirten Vorsichtsmassregeln in das über dem Kocher stehende Reservoir J. Den im Kessel verbleibenden mürben Rückstand, den sogen. „Schmelzrückstand", wirft ein in den erkalteten Kessel gestiegener Arbeiter durch das am Boden angebrachte Mannloch heraus. Dieser Rückstand wird von den meisten Fabriken verloren gegeben, in wenigen Werken wird derselbe jedoch auf Arsensäure verarbeitet. In amerikanischen Werken wird der Schmelzabkochungsrückstand von den Farmern zur Vertilgung des potato-bug aufgekauft. Der Schmelzabkochungsrest besteht zum grössten Theile aus arseniger Säure, aus violetten Farbstoffen: Mauvanilin und Violanilin und aus noch nicht näher definirten humusartigen Stoffen, unter denen sich wahrscheinlich diejenigen Zersetzungsprodukte finden dürften, die entweder durch die Hitze allein oder durch die vereinigte Wirkung von höherer Temperatur und Arsensäure auf die Farbstoffe entstanden sind.

Wollte man das im Reservoir J befindliche, durch Abkochung des Rückstandes erhaltene heisse Filtrat, welches die letzten Mengen löslichen Farbstoffs des Schmelzrückstandes enthält, erkalten lassen, so würde sich daraus dennoch kein Farbstoff abscheiden. Denselben für sich aus der Brühe mittels Kochsalz abzusondern, würde sich kaum lohnen; man benutzt daher in zweckmässiger Weise diesen Auszug zur Extraktion der nachfolgenden Schmelze, indem man die heisse Brühe aus dem Reservoir J in den Kochkessel F zurücklaufen lässt, dieselbe zum Kochen bringt und dazu die frische Schmelze unter Umrühren einträgt, im Uebrigen genau, wie oben beschrieben ist, die Schmelze extrahirt und das farbstoffreiche Filtrat weiter verarbeitet. Dieses heisse, grünschimmernde, stark mit Farbstoff beladene Filtrat enthält die Fuchsine und Phosphine neben etwas Mauvanilin als arsen- bezw. arsenigsaures Salz und ausserdem freie arsenige Säure und Arsensäure. Es handelt sich jetzt darum, einerseits die ganze Menge des Rosanilins ins Chlorhydrat überzuführen und letzteres von der in der Brühe enthaltenen Arsensäure zu befreien, anderseits so viel freie Säure im Ueberschuss zu haben, um das in Säuren leicht lösliche Chrysanilin in Lösung zu behalten. Zu dem Zwecke gibt man zur Brühe 10 k Salzsäure von 21° B. zu, dann rührt man 50 k Kochsalz, das man in kleinen Mengen zustreut, ein. Es findet dann doppelte Umsetzung statt. Sämmtlicher arsensaurer Farbstoff setzt sich mit dem Kochsalz unter Bildung von salzsaurem Farbstoff und arsensaurem Natron um. Letzteres fällt beim Erkalten der Mischung etwas schwer löslichen, aus Mauvanilin bestehenden Farbstoff aus und bringt fast alles Fuchsin zur krystallinischen Abscheidung. Dieses Farbstoffgemenge, das sogen. „Rohfuchsin", setzt sich innerhalb 3 Tagen in Form von mit Harz durchsetzten

grünen Krystallkuchen an Wand und Boden des Kastens H ab. Nach vollständigem Erkalten wird Flüssigkeit und Ausscheidung getrennt, indem man die nunmehr fuchsinarme Mutterlauge in den unterstehenden Kasten K ablaufen lässt und dort nach Ausfällen von sämmtlichem Farbstoff das „Rohcerise“ gewinnt.

					Zwischen-produkte	Neben-produkte	Abfall-produkte
Schmelze: mit Schmelzrückstandsbrühe 1 Stunde lang gekocht.	Heisse Farbbrühe: mit HCl und NaCl versetzt und erkalten gelassen.	Rohfuchsin			Rohfuchsin		
		Mutterlauge: lauwarm mit $Ca(OH)_2$ und CO_3Na_2 versetzt.	Rohcerise .		Rohcerise		
			Filtrat: destillirt.	Anilinöl		Anilinöl	
				Salzbrühe			Salzbrühe
	I. Rückstand: mit Wasser 1 Stunde bei 1 At. gekocht.	II. Rückstand . . . (Schmelzabkochungsrückstand).					Schmelzabkochungsrückstand
		Heisse Schmelzrückstandsbrühe				Schmelzrückstandsbrühe	

Das Rohfuchsin, welches in festen Krusten nach dem Ablaufen der Mutterlauge in dem geneigt stehenden eisernen Krystallisirkasten H zurückbleibt, wird mit einem eisernen Brecheisen von einem sich in den Kasten begebenden Arbeiter losgelöst, in ein Fass gebracht und zur weiteren Verarbeitung bei Seite gestellt oder, wenn der Feinkocher frei ist, sofort weiter verarbeitet. Die Mutterlauge vom Rohfuchsin, welche sich in H befindet, wird mit Kalkmilch und Soda versetzt. Es wird so zunächst alle vorhandene freie Säure neutralisirt, endlich aller Farbstoff mit Soda niedergeschlagen. Will man aus der Flüssigkeit das Rohcerise abscheiden, so erhitzt man dieselbe erst mit direktem Dampfe auf 40° und trägt nun eine aus 30 k Kalk bereitete, durch ein Sieb von grobem Material getrennte Kalkmilch mittels Schöpfer unter Umrühren in die rothe Brühe ein. Nunmehr wird beim Einrühren der Soda ein Aufschäumen nicht mehr stattfinden. Nach dem Einstreuen von 20 bis 25 k Soda ist aller Farbstoff ausgefällt und hat sich derselbe vermöge seines geringeren specifischen Gewichtes an der Oberfläche der Flüssigkeit und in Folge der lauwarmen Temperatur des Bades in harziger, leicht zu handhabender Form abgeschieden und kann mit durchbohrten Schöpfpfannen in ein Fass abgeschöpft werden. Die anilinhaltige Brühe lässt man in das Druckfass L ablaufen, drückt sie mit comprimirter Luft durch die Filterpresse M, befreit sie dort von allem in

Suspension gehaltenen Farbstoff und leitet die Brühe in den Destillator N, wo dieselbe, nachdem man sie noch auf ihre Alkalinität geprüft hat, über freiem Feuer zum Kochen erhitzt wird. Nachdem die Destillation in Gang gesetzt ist, lässt man einen Dampfstrom in die Flüssigkeit eintreten. Die sich im Kühler O condensirenden anilinhaltigen Dämpfe werden gesammelt, das Destillat mit Kochsalz ausgesalzen, Anilin und Wasser im Scheidetrichter getrennt. Man erhält so noch ungefähr 6 bis 8 k Anilin. Die im Kessel N verbleibende, von ausgeschiedenem Kalciumarsenit milchig getrübte Flüssigkeit wird in einen Kanal abgelassen, der zu einer Grube führt, in welcher sämmtliche aus dem Fuchsinbetriebe kommenden Abwässer sich ansammeln und mit Kalk einer nochmaligen Behandlung unterworfen werden.

Das Schema auf S. 205 zeigt in übersichtlicher Weise die Herstellung der Zwischenprodukte, wie man sie bei der nassen Behandlung einer Rohschmelze erhält.

IV. Die Verarbeitung der Zwischenprodukte.

Bei der Verarbeitung der Zwischenprodukte handelt es sich nicht um Isolirung bestimmter chemischer Individuen, sondern um Herstellung derjenigen Farbstoffgemenge, welche auf dem Farbenmarkte unter den Handelsnamen: Fuchsin OO, Fuchsin O, Rosanilin, Cerise RR, Cerise R und Marron verlangt werden.

Nach den Untersuchungen derjenigen Chemiker, welche sich mit der Isolirung der bei Einwirkung von Arsensäure auf Rothöl entstehenden Farbstoffe beschäftigt haben, sind es namentlich: Pararosanilin, Rosanilin, Chrysanilin, Chrysotoluidin, Mauvanilin und Violanilin, welche beim Schmelzprocess entstehen. Diese Farbstoffe setzen auch die oben erwähnten Handelsmarken zusammen. So stellen die Fuchsinmarken ein Gemenge der Chlorhydrate des Rosanilins und Pararosanilins, die Cerise ein Gemenge von Pararosanilin und seinen Homologen mit mehr oder weniger Chrysanilin und seinen Homologen nebst anderen noch nicht definirten Farbstoffen dar, das Marron endlich ist ein Gemenge von Mauvanilin, wenig Fuchsinen, Phosphin und braunen Farbstoffen.

Da die Rosaniline in Form von Fuchsinkrystallen den werthvollsten Farbstoff der Fuchsinschmelze darstellen, so ist die möglichst vollkommene Isolirung des Fuchsins das Hauptbestreben des Fabrikanten. Die Trennung des Fuchsins von den Begleitern ist indessen nach den zur Verfügung stehenden, technisch möglichen Trennungsverfahren eben nur unvollkommen, ein Uebelstand, der durch die Nachfrage von Seiten der Färber nach den anderen erwähnten Farbstoffgemischen, die, wenn sie nicht direkt erhalten würden, doch durch Mischung der isolirten Farbstoffe dargestellt werden müssten, nicht so sehr viel zu bedeuten hat.

1. Die Fabrikation von Rosanilin und Fuchsin.

a) Die Herstellung der Fuchsinkrystalle.

Geschichtliches.

Die Reindarstellung des Fuchsins in Krystallform scheint zuerst E. C. Nicholson [1]) gelungen zu sein, der zu der denkwürdigen Untersuchung von A. W. Hofmann das Material in Form des Acetates lieferte.

---

[1]) Proceed. Roy. Soc. B. 12. S. 5 u. 9.

Im Jahre 1859 und 1860 brachte man im Allgemeinen das Fuchsin noch als eine viel Harz enthaltende teigige Masse in den Handel. Ein Jahr später [1]), im Jahr 1861, gelang es, auch das Fuchsin im Grossen in Krystallen zu erhalten, jedoch waren die auf den Markt kommenden Produkte noch unrein und namentlich sehr arsenhaltig. Im weiteren Verlaufe der Entwicklung der Fabrikation hat man die unreinen, schlecht ausgebildeten, mehr oder weniger von Harz durchsetzten Krystalle, wie sie nach den verschiedenen Methoden in mehr oder weniger reiner Qualität erhalten wurden, der reinigenden Operation des Umkrystallisirens unterworfen, erhielt hierbei aber neben nur wenig reinerem Fuchsin auch eine schlechte Ausbeute an Krystallen. In dieser Weise reinigte man, wie aus den Abhandlungen von Wurtz [2]) (1862), Hofmann, Girard und de Laire [3]) (1867), Wurtz [4]) (1876) und Anderen hervorgeht, das Fuchsin bis in die Mitte der siebziger Jahre. So erhält man z. B. nach den Mittheilungen von Hofmann, Girard und de Laire das Krystallfuchsin, indem man das (durch Kochsalz aus der Schmelzabkochung erhaltene) Rohfuchsin in Wasser löst und das Filtrat auskrystallisiren lässt. Man musste so, je nachdem das Fuchsin den verschiedenen Stellen des Krystallbottichs: der Wand, den eingehängten Krystallisationsstäben oder dem Boden, entnommen war, auch verschieden reine Fuchsinorten erhalten, die unter den verschiedensten Namen auf den Markt gebracht wurden. Nur wenigen Fabrikanten gelang die Erzeugung eines schönen, mit reiner Nuance färbenden Fuchsins, welches zur Fabrikation der phenylirten Rosaniline, zu „Hofmann's Violett“ und „Jodgrün“ hätte dienen können. In Folge dessen war der Preis der feinen Fuchsinsorten ein bedeutend höherer als derjenige der etwas weniger reinen, zum Rothfärben dienenden Produkte. Im Jahr 1869 standen, wie M. Vogel [5]) mittheilt, die Preise der verschiedenen Fuchsinsorten in folgender Proportion zu einander:

Fuchsin gelblich	M.	15	bis	18	für	1 k
„ bläulich	„	15	„	18	„	1 k
Fuchsin ff. bläulich . . .	„	21	„	27	„	1 k
„ prima ff. bläulich .	„	48	„	60	„	1 k.

Der hohe Preis der einen Sorte gegenüber einer anderen, lediglich durch das Fehlen einer geringen Beimischung von Chrysanilin und Mauvanilin bedingt, musste auch fallen, sobald es gelang, die Vermengung dieser lästigen Produkte mit dem Fuchsin zu verhindern. Auf dem Wege der blossen Krystallisation war dies äusserst schwer zu erreichen. Man versuchte daher diese Trennung auf anderem Wege durchzuführen und erinnerte sich hierbei wohl der bereits verlassenen, schon zu Anfang der Industrie in französischen Fabriken angewendeten Behandlungsweise mit Soda [6]), welche die Trennung des Fuchsins und Mauvanilins gestattet. Indem man das Rohfuchsin mit einer verdünnten Sodalösung abkochte, gingen Fuchsin und Chrysanilin in Lösung, während Mauvanilin zurückblieb. Das Filtrat liess beim

---

[1]) Vergl. Balard, Rapports du Jury international de l'exposition de Londres 1862. B. 1. S. 244 und namentlich La Fuchsine. B. 2. S. 128.

[2]) Rapports du Jury international de l'exposition de Londres 1862. B. 1. S. 296.

[3]) Rapports du Jury international de l'exposition de Paris 1867. B. 1. S. 244.

[4]) Progrès de l'industrie des matières colorantes p. Wurtz. 1876. S. 54.

[5]) Die Entwicklung der Anilin-Industrie von M. Vogel. 1870. S. 14.

[6]) Die Reinigung der Schmelze mit Soda erwähnen zuerst Renard Frères: 2. Zusatzpatent v. 19. Okt. 1859, La Fuchsine. B. 1. S. 4, dann C. J. Hughes (für Depoully u. Lauth) in seinem am 24. Juni 1860 erhaltenen Patent, Dingl. polyt. Journ. B. 158. S. 147.

Erkalten das Fuchsin auskrystallisiren und das Chrysanilin mehr oder weniger harzig ausfallen. Man erhielt ein in der Form unschönes, aber rein färbendes, immerhin noch zu gelbstichiges Präparat. Als in der Folge eine weitere Verbesserung gemacht wurde und man dem Filtrate Salzsäure zusetzte und dadurch das Phosphin in Lösung behielt, gelang die Darstellung des Fuchsins in vollkommen reiner und krystallisirter Form. Die Reinigung des mit Kochsalz abgeschiedenen Rohfuchsins mit Soda scheint, wie aus dem Berichte von Wurtz hervorgeht, im Jahre 1876 noch nicht gebräuchlich gewesen zu sein, ebensowenig der Zusatz von Kochsalz zu der mit Soda gereinigten und mit Salzsäure versetzten Farblösung. Diese Methode der Krystalldarstellung hat P. Schoop [1]) im Jahre 1885 kurz beschrieben.

Die Fuchsinkrystallisation.

Zur Aufarbeitung des Rohfuchsins auf Handelsfuchsin benöthigt man ein Apparatensystem, das analog zusammengesetzt ist wie dasjenige, welches zur Aufarbeitung der Schmelze dient. Der Kochkessel [2]) X gestattet das Abkochen des Rohfuchsins unter schwachem Druck, das Druckfilter [3]) Y erlaubt die Filtration der geläuterten Fuchsinbrühe, welche als Filtrat nach einem der Krystallbottiche Z, Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5 geleitet wird. Das Druckfass [4]) C dient zur Aufnahme der erkalteten Fuchsinmutterlaugen und zum Transport derselben nach a. Das Rohfuchsin, wie man es dem Krystallisationskasten entnimmt, enthält ausser dem Fuchsin noch Phosphin und Mauvanilin, ferner in geringen Mengen Violanilin und huminartige Stoffe. Ausserdem kann es, wenn man mit einem leichten Ueberschuss von Anilin gearbeitet hat, kleine Mengen phenylirter Produkte enthalten. Man trennt nun diese Farbstoffe zunächst in einen in verdünnter Sodalösung leicht löslichen und in einen darin unlöslichen Antheil. Das Abkochen des Rohfuchsins wird, wie erwähnt, in einem grossen, dem „Schmelzkocher“ vollkommen gleichen Kochkessel, dem „Feinkocher“ X, ausgeführt. Löst man das Rohfuchsin in kochendem Wasser auf und behandelt man die Lösung mit Soda, so erfolgt zunächst Umsetzung zwischen den Salzen des Mauvanilins und Violanilins, Kohlensäure entweicht und die freien Basen scheiden sich ab, während das Fuchsin neben Phosphin in Lösung bleibt und durch Filtration vom im Alkali unlöslichen Rückstande getrennt werden kann.

Dieser Rückstand, welcher aus viel Mauvanilin und Violanilin, neben etwas Chrysanilin und Rosanilin besteht, liefert nach fast vollständigem Entzug der letzteren das Material zur Marrondarstellung. Das heisse Filtrat lässt nach dem Neutralisiren bezw. schwachem Ansäuern mit Salzsäure und dem Einrühren derjenigen Menge Kochsalz, welche gerade zur Abscheidung des Fuchsins ausreicht, den grössten Theil des Fuchsins auskrystallisiren. Nur wenig Fuchsin neben allem Phosphin bleibt in Lösung. Die vom Fuchsin getrennte Mutterlauge findet zum Umkochen von Rohcerise Verwendung. Da bei der Krystallisation neben sehr schön ausgebildeten, grossen, treppenförmig über einander gelagerten Oktaëdern, die sich an Schwimmdeckel und Büttenwandung angesetzt haben, auch minder gut ausgebildete und weniger ansehnliche Krystalle sich am Boden des Bottichs ansetzen, letztere aber in Bezug auf Qualität ebenfalls nichts zu wünschen übrig lassen, so verwendet man

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. B. 258. S. 281.
[2]) Tafel II, Fig. 7.
[3]) Tafel II, Fig. 6.
[4]) Tafel II, Fig. 10.

diese zur Herstellung von Rosanilin, indem man die getrockneten Krystalle mit einer Sodalösung nochmals umkocht und das Filtrat mit Natronlauge ausfällt. Die nach dem Erkalten vom Rosanilin getrennte Brühe, die sogen. „Basenbrühe", welche neben Kochsalz und Soda noch Rosanilin in Lösung hält, wird anstatt Wasser zum Umkrystallisiren von Rohfuchsin verwendet. Da diese Basenbrühe nur wenig Natron im Ueberschuss enthält und dasselbe bei Zugabe des stets sauer reagirenden Rohfuchsins neutralisirt wird, so kann die Rosanilinmutterlauge in der That mit Vortheil zum Umkrystallisiren des Rohfuchsins verwendet werden. Man zieht dann nicht allein das in der Lösung vorhandene Rosanilin, sondern auch noch die darin enthaltene Soda zu Nutzen. Man wird daher thunlichst immer die Basenbrühe zur Krystallisation von Fuchsin verwenden und nur dann Wasser zum Umkrystallisiren nehmen, wenn keine Basenbrühe vorräthig ist. Ist letzteres der Fall, so füllt man den Kochkessel X bis zur Marke mit kaltem Wasser an. Beginnt aus dem Markirhahn Wasser auszulaufen, so enthält der Kessel die zur Krystallisation nöthige Menge Wasser, nämlich 2500 l. Das Wasser wird zunächst durch direkten Dampf ins Sieden gebracht, dann setzt man das Rührwerk in Gang und lässt den Dampf nur noch schwach einströmen, so dass das Ausströmen desselben durchs Mannloch das Arbeiten an letzterem nicht behindert. Zum kochenden Wasser gibt man das Rohfuchsin einer Schmelzabkochung, wie man es beim Ausbrechen aus dem Krystallisationskasten erhält, so schnell als es das Füllen und Entleeren der Zutrageimer erlaubt.

Statt des Rohfuchsins einer Schmelze kann auch die entsprechende Menge Rohfuchsin anderer Provenienz, wie man solches bei Verarbeitung des Rohcerise und des sogen. „Krystallrückstandes" erhält, verwendet werden.

Nach Eingabe des Rohfuchsins in den Kessel X wird zunächst $^1/_2$ Stunde bei offenem Kocher gekocht. Es ist dann aller in Wasser lösliche Farbstoff in Lösung gegangen. Jetzt erst streut man 10 k Soda unter Umrühren ein. Das Einstreuen der der Gesammtmenge des Farbstoffgemenges äquivalenten Menge Soda muss wegen starkem Aufschäumen anfangs langsam geschehen, kann jedoch, sobald letzteres nachlässt, rascher stattfinden. Nach Vermischung der Ingredienzien schliesst man den Kessel X und erhitzt ungefähr $1^1/_2$ Stunden lang auf 0,5 At. Nach Verfluss dieser Zeit stellt man das Rührwerk ab, lässt den Druck im Inneren des Kessels auf 0,3 At. zurückgehen und „bläst" endlich den Kessel ab. Man setzt das Steigrohr ein, stellt die Verbindung mit dem Druckfilter Y her und drückt den ganzen Kesselinhalt durchs Druckfilter Y in einen der auf dem Boden aufgestellten Krystallisationsbottiche Z. Sobald etwa ein Drittel des Kessels in den Bottich abgelaufen ist, rührt man in den letzteren 18 k Salzsäure von 21° B. ein und setzt nun das Umrühren so lange fort, bis alles Filtrat sich im Krystallisationsbottich angesammelt hat. Zur heissen und concentrirten, schwach sauren Lösung von salzsaurem Rosanilin rührt man 25 k Kochsalz innerhalb 10 Minuten ein und bedeckt die gesättigte Lösung mit einem mehrtheiligen Schwimmdeckel. Dieser Schwimmdeckel wird aus acht zurechtgeschnittenen Brettern so eingelegt, dass der ganze Spiegel der grünroth schillernden Flüssigkeit bis auf 2 cm peripherischen Spielraum bedeckt ist. Die Krystallisation findet über Nacht und in den darauf folgenden 2 Tagen statt. Es scheiden sich hierbei der grösste Theil der Krystalle an der Wand und am Deckel, ein anderer Theil am Boden der Bütte aus. Da man nun möglichst wenig Bodengut erzielen will, so macht man die Krystallisationsbottiche ziemlich hoch, d. h. etwa ebenso hoch wie breit. Man erhält nach dem Erkalten an Deckel und Wandung

ein sehr reines Produkt, ein nur wenig unreineres Fuchsin von unschönem Aeusseren am Boden selbst. Ist alles Fuchsin auskrystallisirt und hat der Bottich die Temperatur des Arbeitsraumes angenommen, so hebt man die Schwimmbretter ab, stellt sie in einer mit hölzerner Lehne versehenen Rinne auf und lässt sie dort, gegen die Lehne gestellt, absickern.

Die Mutterlauge der Krystallisation lässt man in das im Boden versenkte Druckfass C ablaufen und drückt sie mittels Luft in den Cerisekocher a, wo sie zum Umkochen von Cerise verwendet wird. Die vollständig von Mutterlauge befreite Bütte Z säubert man zuerst von den Bodenkrystallen, indem ein in den Bottich gestiegener Arbeiter die Krystallkruste losbricht, zusammenschabt, herausschöpft und auf Zinkblechen vertheilt. Ist der Boden vollkommen blank, so kratzt man das Wandgut sorgfältig auf den reinen Boden herunter und vertheilt dasselbe, gesondert vom Bodengut, ebenfalls auf zinkene Trockenbleche. Die Deckelkrystalle werden auch für sich getrocknet. Die reine Bütte dient zur Aufnahme einer nachfolgenden Brühe. Die abgelösten Fuchsinkrystalle, welche man je nach ihrem Bildungsorte von Deckel, Wand und Boden als „Diamantfuchsin" oder „Fuchsin 00", „Fuchsin 0", „Fuchsin B" bezeichnet, kommen in den mit heisser Luft gespeisten Trockenraum, wo sie, auf den Zinkblechen ausgestreut, einer Temperatur von 50 bis 60° ausgesetzt werden und innerhalb 2 bis 3 Tagen vollkommen trocknen.

Man erhält im Mittel eine Ausbeute von Fuchsin 00 12 k, Fuchsin 0 35 k, Fuchsin B 16 k. Die beiden ersten Sorten bilden die Handelswaare, die dritte Sorte wird auf Rosanilin verarbeitet. Die Grösse der erhaltenen Krystalle hängt hier wie in ähnlichen Fällen von der langsamen Abscheidung ab. Krystalle werden, wenn Fuchsin zum Export nach China oder Ostindien bestimmt ist, stets gross gefordert. Der europäische und amerikanische Consument gibt wenig auf diese Aeusserlichkeit. Die langsame Abscheidung hängt von der Concentration der Brühe, dann auch von der Menge des zugesetzten Kochsalzes ab. Einen grossen Einfluss auf die Krystallbildung hat ferner der Standort der Bütten und die Holzdicke derselben. Man wird, um grosse Krystalle zu erzielen, die Dicke des Holzes nicht zu schwach nehmen dürfen und die Bütte an einem ruhigen, einer Erschütterung nicht ausgesetzten Ort aufstellen.

Bei einem Inhalte von 3000 l ist, wenn Durchmesser und Höhe annähernd gleiches Maass haben, eine Holzdicke von 3,5 cm hinreichend und zweckdienlich. Es findet dann unter den oben erwähnten Verhältnissen die Bildung schöner Krystalle statt.

Folgende Tabelle ergänzt Obiges durch einige Beispiele:

Rohfuchsin aus einer Schmelze	Kalcinirte Soda k	Salzsäure von 21° B. k	Salz k	Ausbeute k
Ganzer Posten	10	18	25	59
„ „	10	18	25	61
„ „	10	18	25	62
„ „	10	18	30	60

b) Die Herstellung der Rosanilinbase.

Geschichtliches.

Die Base des Fuchsins scheint zuerst von Nicholson[1]) im Grossen dargestellt worden zu sein. Er nannte sein Produkt, das ihm als Ausgangsmaterial zur Darstellung des essigsauren Salzes diente, „Rosëin". Diesem Namen hat A. W. Hofmann[2]), welcher den Körper im Jahre 1862 zuerst für wissenschaftliche Zwecke rein darstellte und in seinen Eigenschaften studirte, die Bezeichnung „Rosanilin" substituirt.

Die Farbenindustrie, welche in der Folge im Rosanilin ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial zur Darstellung violetter, blauer und grüner Farbstoffe entdeckt hatte, zog die Hofmann'schen Beobachtungen zu Nutzen und gründete auf die, zuerst von Monnet und Dury[3]) veröffentlichte Eigenschaft des Rosanilins sich in Alkalien zu lösen, ein Verfahren, um die Fuchsinbase der Schmelze zu entziehen. Diese Methode der Rosanilingewinnung, welche früher unter dem Namen des basischen Verfahrens in mehreren Fabriken ausgeübt wurde, ist von Girard und de Laire[4]) im Jahre 1873 beschrieben worden. Nach diesem Verfahren wird die gepulverte Rothschmelze mit Wasser gekocht, nach Lösung von sämmtlichem Fuchsin mit einem Ueberschuss von Kalkmilch versetzt, freies, in der Schmelze enthaltenes Anilin zunächst mit Dampf abgetrieben, das Ganze der Ruhe überlassen, durch ein Filter decantirt und das Filtrat erkalten gelassen. Beim Erkalten des Filtrates setzen sich Krystalle von rohem Rosanilin mit ziegelrothem Aeusseren ab. Die Mutterlauge wird von Neuem in den Kocher zurückgepumpt und dient zu abermaliger Extraktion der Masse, indem man vorher die zur Lösung von Rosanilin nöthige Menge Kalkmilch zusetzt und die Operation wiederholt. So kann nach Girard und de Laire dieselbe Mutterlauge längere Zeit verwendet werden. Bei dieser Behandlungsweise wird der Schmelze das Rosanilin unter dem Einfluss des Alkalis entzogen und beim Erkalten des Filtrates ausgeschieden. Das Extraktions-Rosanilin wird mit Alkohol gereinigt. Derselbe löst nur das Rosanilin und lässt die in geringen Mengen vorhandenen Verunreinigungen, die aus Mauvanilin und Chrysanilin bestehen, ungelöst zurück. Man löst 1 Th. Rohbase in 2 Th. Alkohol auf und filtrirt direkt in eine Destillationsblase ab. Durch Abtreiben des Alkohols gewinnt man diesen und die Base in reinem Zustande.

Die Extraktion des Rosanilins durch Kalkwasser hatte grosse Nachtheile. Das Umkochen des aus den Farbbasen, aus arsenig- und arsensaurem Kalk bestehenden Conglomerates war eine höchst lästige und schwer auszuführende Arbeit, die ganze Operation selbst sehr zeitraubend wegen der verhältnissmässig geringen Löslichkeit des Rosanilins in Kalkwasser, welche noch durch die bedeutende Löslichkeit des arsenigsauren Kalkes in Wasser, stark herabgedrückt wird. Man suchte in der Folge diese Uebelstände zu umgehen, indem man die abgekochte Schmelze nur mit so viel Kalk versetzte, als zur Ausfällung der Farbstoffe gerade nöthig war, diese von dem abgeschiedenen Arsenit und Arseniat des Kalks durch Abschöpfen trennte, in Salzsäure löste und die so erhaltene, zum grössten Theile von Arsensäuren befreite Lösung im ge-

---

[1]) Vergl. A. W. Hofmann: Proceed. Roy. Soc. B. 12 S. 5.
[2]) J. B. 1862. S. 347.
[3]) Dingl. polyt. Journ. 1861. B. 159. S. 392.
[4]) Traité des dérivés de la Houille p. Girard et de Laire. 1873. S. 567.

schlossenen Kessel mit Kalkmilch unter Druck behandelte. Man erhielt so, namentlich als man an Stelle des Kalkes den Baryt verwendete, eine weit bessere Ausbeute; dennoch konnte das Verfahren nicht mit den anderen Rothextraktionsverfahren concurriren und musste in dieser Form als Fuchsinextraktionsmethode aufgegeben werden. Da aber das Fuchsin, wie man es in jener Zeit durch blosses Umkrystallisiren erhielt, wohl genügend rein für Färbereizwecke, aber nicht hinreichend rein für die Zwecke der Farbenindustrie war und man die reine Base zur Herstellung gewisser Rosanilinderivate benöthigte, so gab man das alte Verfahren nicht ganz auf, sondern änderte es dahin ab, dass man statt der Schmelze Fuchsinkrystalle verarbeitete, sonst aber die Extraktion in gleicher Weise ausführte. Man erhielt so die Base in der dem Zwecke entsprechenden reinen Form.

Nach Hofmann, Girard und de Laire[1]) wird das Fuchsin in der nöthigen Menge Wasser gelöst, mit einem Ueberschuss von Alkali in Form von Natron, Aetzkalk, Aetzbaryt oder Aetzammoniak versetzt und die Mischung im geschlossenen Kessel 4 bis 5 Stunden lang auf 2 bis 3 At. erhitzt. Das heisse Filtrat lässt beim Erkalten das Rosanilin auskrystallisiren, dasselbe wird filtrirt, nach dem Nachwaschen mit Wasser getrocknet und in der verwendungsfähigen Form erhalten.

Heute gewinnt man das Rosanilin durch Ausfällen einer reinen Fuchsinlösung mit Natronlauge. Man löst zu dem Zweck das Fuchsin in einer bestimmten Menge Wasser auf, versetzt die schwarze Brühe mit der äquivalenten Menge Soda, schäumt das sich abscheidende aus Chrysanilin und Mauvanilin bestehende Harz ab und zersetzt die geklärte alkalische Fuchsinbrühe mit Natron. Das Charakteristische an diesem Verfahren ist ausser der Art und Weise der Fuchsinreinigung der Umstand, dass das Verfahren nicht als selbständiger Betrieb auftritt, sondern dem Fuchsinbetrieb einverleibt ist, mit demselben ein Ganzes bildet, insofern die rosanilinhaltigen Mutterlaugen immer wieder zur Krystallisation des Rohfuchsins, behufs Herstellung von Fuchsinkrystallen verwendet werden.

Die Fabrikation des Rosanilins.

Zur Herstellung des Rosanilins nimmt man, wie erwähnt, die weniger gut ausgebildeten Fuchsinkrystalle, das Fuchsin B. Dieselben werden in einem dem Fuchsinschmelzkocher[2]) vollkommen gleichen Apparate Q in Wasser gelöst, mit Soda gereinigt und durch das Druckfilter[3]) R filtrirt. Das gereinigte Filtrat leitet man in den sogen. „Basefäller“ [4]) S, der einen eisernen, etwa 3000 l haltenden offenen und mit Rührwerk versehenen Kessel darstellt. In diesem Kessel S wird das Rosanilin mit Natronlauge in der Art ausgefällt, dass man die Fuchsinlösung zu der durch Rühren in Bewegung gehaltenen Natronlösung in dünnem Strahle einlaufen lässt. Die in einen Holzbottich T abgelassene heisse Brühe setzt dort vollends beim Erkalten den grössten Theil des Rosanilins ab. Man trennt Rosanilin und Lauge, indem man den ganzen Bütteninhalt in das Druckfass[5]) V ablässt und durch die damit verbundene sechskammerige Filterpresse[6]) U filtrirt. Die noch Rosanilin

---

[1]) Rapports du Jury international de l'exposition de Paris 1867. B. 7. S. 245.
[2]) Tafel II, Fig. 7.
[3]) Tafel I, Fig. 6.
[4]) Tafel V, Fig. 24.
[5]) Tafel II, Fig. 10.
[6]) Tafel II, Fig. 12.

haltige alkalische Lauge leitet man entweder in das Reservoir W oder aber gleich in den Feinkocher X, falls gerade Fuchsin krystallisirt wird.

Will man Rosanilin darstellen, so lässt man zunächst Wasser bis zum Markirhahn, d. h. 2000 l in den Kessel Q einlaufen, erhitzt mit direktem Dampfe zum Kochen, setzt das Rührwerk in Gang und streut 44 k Fuchsin innerhalb 20 Minuten zum bewegten, schwach kochenden Wasser ein. Das Fuchsin löst sich im Wasser auf und wird nun durch Zusatz von 4 k Soda, die man innerhalb 15 Minuten einstreut, gereinigt, d. h. von den in verdünnter Sodalösung unlöslichen Farbstoffen: Spuren von Mauvanilin und Chrysanilin, die sich harzig abscheiden, getrennt. Ist alle Soda eingestreut, so kocht man noch weitere 10 Minuten und stellt endlich Rührwerk und Dampfzufuhr ab. Inzwischen hat man auch im Basefäller S 5 k festes Natron in 100 l heissem Wasser gelöst. Man kann daher Fuchsinlösung und Natronlösung mischen und drückt die erstere mit Dampf durch das Druckfilter R in den Basefäller S, dessen Rührwerk während der ganzen Operation in Gang bleibt. Die einlaufende rothe Brühe entfärbt sich und ein blassrothes Pulver scheidet sich aus. Nach Beendigung der Filtration und Mischung lässt man in den unterstellten Holzbottich T ab, in welchem die Masse innerhalb 2 bis 3 Tagen erkaltet. Zur Gewinnung des Rosanilins lässt man den aufgerührten Bütteninhalt in den Montejus V ab. Das an Boden und Wand der Bütte auskrystallisirte Rosanilin wird mit einem Reisbesen abgekehrt und aus dem Bottich mit frischem Wasser ins Druckfass geflösst. Man filtrirt durch die mit starkem Baumwolltuch ausgeschlagene Filterpresse U und leitet das Filtrat in das Reservoir W. Nach dem Ausblasen der Presskuchen mit Luft drückt man frisches Wasser durch die Presse und wäscht das Rosanilin aus. Sobald das der Presse entlaufende Waschwasser nur noch schwach alkalische Reaktion zeigt, hört man mit der Wasserzufuhr auf und bläst die Presskuchen mit Luft trocken. Die der Presse entnommenen Kuchen vertheilt man auf Zinkbleche und trocknet das Rosanilin bei 50 bis 60° in der gut ventilirten Trockenkammer.

Folgende Tabelle gibt einen Einblick in die Ausbeuteverhältnisse:

Fuchsin k	Kalc. Soda k	Natron k	Base k
44	4	5	37
44	4	5	38
44	4	5	36

c. Herstellung des Fuchsins mit Basenbrühe.

Bei der Fabrikation des Rosanilins erhält man ausser den Waschwässern die noch verwerthbare Rosanilinmutterlauge. Erstere gibt man verloren, letztere verwendet man, wie schon erwähnt, mit Vortheil zum Umkrystallisiren von Rohfuchsin, indem man mit der im Reservoir W befindlichen Lauge den Feinkocher X bis zum Markirhahn anfüllt und das Rohfuchsin einer Schmelze oder ein gleich grosses Quantum Rohfuchsin anderen Herkommens zur Rosanilinmutterlauge einträgt. Zur siedenden Brühe streut man nur 6 k Soda ein, da in der Brühe von der Fuchsinreinigung, schon 4 k enthalten sind. Man schliesst nach Zugabe der Soda den Kessel, erhitzt 2½ Stunden unter fortwährendem Umrühren auf 0,5 At., lässt den Dampf aus dem Kessel abblasen, filtrirt, rührt zum Filtrat erst 20 k Salzsäure, dann

25 k Kochsalz ein, setzt die Schwimmdeckel ein und beendet die Operation, wie oben ausführlich erörtert wurde.

Folgende Tabelle gibt Zahlen, wie sie im Grossen erhalten werden:

Sorte Rohfuchsin	Kalcinirte Soda k	Salzsäure von 21° B. k	Kochsalz k	Ausbeute k
Ganzer Posten einer Schmelze	6	20	25	63
Rohfuchsin von Cerise	6	20	25	65
Rohfuchsin aus dem Krystallrückstand .	6	20	25	59
Ganzer Posten einer Schmelze	6	20	25	62

Den beim Umkrystallisiren im Kessel verbleibenden Rückstand, den sogen. Krystallrückstand, verarbeitet man in einer weiter unten zu beschreibenden Weise auf „Marron“ als Hauptprodukt, Rohcerise und Rohfuchsin als Nebenprodukte. Er besteht aus Violanilin, Mauvanilin, Rosanilin und Chrysanilin und einigen weiteren nicht bekannten braunen Farbstoffen. In folgendem Schema ist die Verarbeitung des Rohfuchsins auf Fuchsin und Rosanilin und die Gewinnung der dabei abfallenden Nebenprodukte dargestellt. Letztere kehren in den Kreislauf der Fabrikation zurück. Die von der Fuchsinkrystallisation und Rosanilindarstellung herrührenden Laugen dienen zum Umlösen von Rohcerise bezw. Rohfuchsin, der Krystallrückstand wird zur Herstellung von Marron verwendet.

	Fabrikate	Zwischenprodukte
Rohfuchsin: in verdünnter Sodalösung umgekocht und filtrirt → Heisses Filtrat: mit HCl u. NaCl versetzt und erkalten gelassen → Mutterlauge		Mutterlauge (zum Umkochen von Rohcerise)
→ Fuchsinkrystalle: getrennt in → Fuchsin 00	Fuchsin 00	
→ Fuchsin 0	Fuchsin 0	
→ Fuchsin B: in verdünnter Sodalösung gelöst und filtrirt → Rückstand . . .		Rückstand (zur Herstellung von Cerise)
→ Filtrat: mit NaOH gefällt → Rosanilin	Rosanilin	
→ Lauge (Rosanilinhaltig)		Lauge (zum Krystallisiren von Fuchsin)
Krystallrückstand		Rückstand (für Fabrikation von Marron)

d. Die Herstellung von essigsaurem Rosanilin.

Geschichtliches.

Das essigsaure Rosanilin wurde zuerst von E. Ch. Nicholson[1]) in grossem Massstabe fabricirt. Es ist das charakteristischste aller Rosanilinsalze und zeichnet sich vor anderen durch grosse Löslichkeit in Wasser und Alkohol, sowie durch Schönheit seiner Nuance aus. Diesen Eigenschaften verdankt das Acetat seine Bevorzugung.

Die Fabrikation des Salzes haben Hofmann, de Laire und Girard[2]) im Jahre 1867 beschrieben. Nach diesen Chemikern erhält man das essigsaure Rosanilin durch Auflösen des aus Base und Eisessig hergestellten Salzes in heissem Wasser beim Erkalten des Filtrates in prächtigen Krystallen. Wie Pabst[3]) berichtet, bleibt hierbei das leichter lösliche Pararosanilinacetat in der Mutterlauge. Dadurch wird erklärlich, warum A. W. Hofmann das von Nicholson eingehändigte Rosanilinacetatpräparat rein fand.

Fabrikation.

In einen durch Dampf heizbaren emaillirten Doppelkessel von ca. 500 l Inhalt bringt man 100 k fein gemahlenes Rosanilin. Dazu giesst man 20 k Eisessig unter Umrühren zu. Das ziegelrothe Pulver verwandelt sich dann in eine canthariden-grüne Masse, die man behufs leichteren Durcharbeitens auf 60—70° erwärmt hat. Zur halbflüssigen, homogenen Masse giesst man rasch 250 l heisses Wasser, kocht einige Minuten auf und filtrirt die heisse Lösung durch einen Filzbeutel in einen Krystallbottich ab.

Durch Einhängen von Holzstäben ins heisse Filtrat erhält man beim Erkalten den grössten Theil des Salzes an Wand und Stäben in prächtigen Krystallen abgeschieden. Nach 2—3tägiger Ruhe zieht man die Mutterlauge ab, lässt die Krystalle gut ablaufen und trocknet sie bei 50° in der Trockenkammer.

Ausbeute ca. 100 k Acetat.

2. Die Fabrikation von Cerise.

Als „Cerise“ kommen im Handel Farbstoffgemische vor, die neben fuchsinartigen Farbstoffen namentlich auch Phosphine enthalten. Walten die Fuchsine im Gemenge vor, so führt das Produkt den Handelsnamen „Cerise RR“, im gegentheiligen Falle heisst es „Cerise R“.

Geschichtliches.

Die als Cerise bezeichneten Produkte wurden, wie es scheint, zuerst durch die Firmen R. Knosp in Stuttgart und J. R. Geigy[4]) in Basel im Jahre 1866 im Handel eingeführt. Ueber die Herstellung der Cerise ist lange Zeit nichts bekannt

---

[1]) Proceed. Roy. Soc. B. 12. S. 9.

[2]) Rapports du Jury international de l'exposition de Paris 1867 p. A. W. Hofmann, de Laire u. Girard. S. 246.

[3]) Monit. scientif. B. 11. S. 446; vergl. auch Monit. scientif. B. 12 S. 399 u. J. B. 1882. S. 554.

[4]) Dingl. polyt. Journ. 1866. B. 180. S. 246.

geworden, erst E. Kopp[1]) hat im Jahre 1874 Angaben über die Cerisegewinnung gemacht. Nach ihm erhält man das Cerise durch Ausfällen der Rohcerisemutterlaugen mit Soda. Nach Wurtz[2]) (1876) wird das so zu erhaltende Farbstoffgemisch durch Umlösen in Wasser gereinigt, mit Kochsalz gefällt, filtrirt und getrocknet. Auch P. Schoop[3]) (1885) erwähnt kurz die Gewinnung von Cerise.

Bei der Aufarbeitung der Rohcerise sucht man dem zu verarbeitenden Farbstoffgemenge eine bestimmte Menge Fuchsin zu entziehen, so dass nach Wegnahme desselben ein Farbstoffgemenge zurückbleibt, das beim Ausfärben eine dem Type „Cerise RR“ oder „R“ gleichkommende Nuance zeigt. Diese Abscheidung des Fuchsins aus Rohcerisebrühen nimmt man in ähnlicher Weise vor, wie diejenige von Rohfuchsin aus der Schmelzbrühe. Man löst das Rohcerise einfach in Salzsäure haltigem Wasser auf und setzt zu der filtrirten Farbbrühe so viel Kochsalz zu, als annähernd nöthig ist, um so viel Fuchsin aus der Farblösung abzuscheiden, um ein dem Type entsprechendes Farbengemisch noch in der Mutterlauge zu belassen. Das sich dabei in Form von Krystallen abscheidende Rohfuchsin wird als solches auf Fuchsin und Rosanilin weiter verarbeitet; den aus der Mutterlauge mit Soda gefällten Farbstoff, der wesentlich aus einem Gemenge von Rosanilin und Chrysanilin neben anderen noch nicht definirten Farbstoffen besteht, verarbeitet man entweder auf Cerise RR, indem man ihn in einer Abdampfpfanne mit so viel Salzsäure eindampft, als zum Löslichmachen nöthig ist, oder aber man verarbeitet ihn auf Cerise R, indem dem Niederschlag noch mehr Fuchsin in der eben beschriebenen Weise entzogen und der schliesslich erhaltbare Rückstand wie Cerise RR auf Cerise R verarbeitet wird.

Zur Darstellung der Cerise dient ein System von Apparaten, das demjenigen, welches zur Gewinnung der Zwischenprodukte aus der Schmelze nöthig ist, vollkommen entspricht.

a) Die Herstellung von Cerise RR.

Um diesen Farbstoff herzustellen, drückt man die von einer Fuchsinkrystallisation herrührende, sich in dem Druckfass[4]) C befindliche Mutterlauge in den „Cerisekocher“ [5]) a und lässt, falls die Flüssigkeit nicht ausreichen sollte, noch so viel Wasser zulaufen, bis das gewünschte, durch die Marke bezeichnete Volum von 2500 l Flüssigkeit im Kessel ist. Man erhitzt dann zum Kochen und trägt zu der siedenden Brühe das Rohcerise dreier Schmelzen unter Umrühren ein. Nach Zusatz von 40 k Salzsäure schliesst man den Kessel, bringt den Druck auf 1 At. und erhält diese Spannung ungefähr 1 Stunde lang. Nach Verlauf dieser Zeit lässt man den Druck zurückgehen, bläst den Kessel ab und bereitet die Filtration der abgeruhten Flüssigkeit vor, die man auch hier mit dem kurzen Steigrohr beginnt und mit dem langen beendigt.

Zum heissen Filtrate rührt man 10 k Salzsäure ein, versetzt mit 20 k Kochsalz, die man unter Einstreuen in den eisernen Kasten e einrührt. Beim Erkalten der heissen Brühe scheidet sich Fuchsin ab, das sich in Krystallen an den Wänden des Kastens festsetzt. Man lässt eventuell nicht ganz erkalten, controllirt vielmehr

---

[1]) Traité des matières colorantes p. Bolley et Kopp. 1874. S. 143 u. 158.
[2]) Progrès de l'industrie des matières colorantes p. Wurtz. 1876. S. 55.
[3]) Dingl. polyt. Journ. 1885. B. 258. S. 276.
[4]) Tafel II, Fig. 10.
[5]) Tafel II, Fig. 7.

die Verarmung der Farbbrühe an Fuchsin durch Probefärben. Es handelt sich bei dieser Controlle darum, durch Ausfärbungen den Punkt zu treffen, wo die Mutterlauge eine Nuance ergibt, die mit derjenigen des Types vollständig übereinstimmt. Ist dieser Augenblick durch den Färber angesagt, so lässt man auch unverzüglich die Mutterlauge in den unterstellten Eisenkasten d ablaufen, um eben einer weiteren Verarmung an Fuchsin vorzubeugen. Das im Kasten zurückbleibende Rohfuchsin verarbeitet man, wie bereits erwähnt, sobald davon eine Menge aufgestapelt ist, welche der einer Rohschmelze entspricht.

Die von dem Rohfuchsin abgezogene Mutterlauge, welche in der Regel noch lauwarm ist, wird, wenn nöthig, auf 40° mit Dampf angewärmt und durch Einrühren von 20 k Soda vollkommen ausgefällt. Den sich abscheidenden Farbstoff schöpft man mit einer Abschaumpfanne weg.

Die Flüssigkeit, welche noch Farbstoff suspendirt enthält, wird nach völligem Erkalten in das Druckfass [1]) e abgelassen und durch die Filterpresse [2]) f filtrirt. Man gewinnt so noch die letzten Farbstoffmengen. Sämmtlicher Farbstoff wird zur weiteren Verarbeitung in eine kupferne Doppelpfanne [3]) g gebracht und dort bei mässiger Dampfzufuhr unter Umrühren geschmolzen, Farbstoff und eingeschlossene Mutterlauge scheiden sich und können getrennt werden.

Zur Schmelze setzt man so viel Salzsäure unter Umrühren zu, bis eine Probe des innigen Gemisches vollkommen in destillirtem Wasser löslich ist. Das löslich gemachte Produkt wird in der Pfanne g bei mässiger Wärme und unter öfterem Umrühren vorgetrocknet. Nach hinreichender Eindickung wird die Masse auf zinkene Bleche in dünner Schichte aufgetragen und im Trockenraum bei 50—60° getrocknet. Sobald die Kuchen einigermassen dürr geworden sind, werden sie zerbrochen, in Form nussgrosser Stücke fertig getrocknet und gemahlen.

Der Farbstoff kommt als „Cerise RR“ in den Handel.

Folgende Tabelle gibt Mengenverhältnisse an, wie sie im Grossen in Anwendung kommen:

Rohcerise	Salzsäure I k	Salzsäure II k	Kochsalz k	Soda k
von 3 Posten	40	10	20	20
„ 3 „	40	10	25	24
„ 3 „	40	10	20	25

b. Herstellung von Cerise R.

Bei der Herstellung von „Cerise R“ geht man mit der Fuchsinentziehung noch weiter. Man löst das noch nicht mit Salzsäure löslich gemachte Cerise RR wieder im Kocher a in Salzsäure und Wasser auf und scheidet aus dem Filtrate diejenige Fuchsinmenge mit Kochsalz aus, die weggenommen werden muss, um die Mutterlauge auf Cerise R verarbeiten zu können.

Die Arbeitsweise ist die folgende. Das von 3 Schmelzen herrührende Cerise wird in 2500 l Krystallmutterlauge unter Zusatz von 35 k Salzsäure gelöst, filtrirt

[1]) Tafel II, Fig. 10.
[2]) Tafel II, Fig. 12.
[3]) Tafel IV, Fig. 17.

und das heisse Filtrat mit 10 k Salzsäure und 20 k Kochsalz versetzt. Das Fuchsin scheidet sich beim Erkalten nunmehr nur noch in spärlichen Mengen ab. Man unterbricht die Abscheidung, sobald die Lösung beim Ausfärben dieselbe Nuance zeigt, wie der Type Cerise R.

Die Verarbeitung des mit Soda aus der Lösung gefällten Farbstoffes und die schliessliche Fertigstellung ist dieselbe wie bei Cerise RR.

Folgende Tabelle ergänzt das oben Erörterte.

Cerise RR	Salzsäure I k	Kochsalz k	Salzsäure II k	Soda k
von 3 Schmelzen	35	20	10	20
„ 3 „	35	20	10	19
„ 3 „	35	20	10	21

Das Schema auf S. 219 erläutert die Aufarbeitung der Rohcerise zu Cerise RR und Cerise R und die Gewinnung der dabei abfallenden Nebenprodukte.

3. Die Verarbeitung der Krystallrückstände.

Da die Rückstände, wie man sie bei einmaligem alkalischem Abkochen des Rohfuchsins erhält, die sogen. Krystallrückstände, noch ziemlich viel Fuchsin und Chrysanilin enthalten, so entzieht man denselben diese Farbstoffe in Form von Rohfuchsin und Rohcerise, indem man die Rückstände zweier Krystallisationen mit Arsensäure haltigem Wasser abkocht und das Filtrat mit Kochsalz versetzt, wodurch beim Erkalten das Fuchsin sich ausscheidet und aus der Mutterlauge durch Fällen mit Soda Rohcerise erhalten werden kann. Die nunmehr im Kessel zurückbleibenden Rückstände, welche neben Violanilin, Mauvanilin, wenig Fuchsin und Phosphin auch braune Farbstoffe enthalten, sammelt man in grösseren Mengen an und verarbeitet sie durch Auflösen in Salzsäure und Ausfällen des Filtrates mit Soda auf Farbstoff, der nach dem Löslichmachen das Marron darstellt.

Die Verarbeitung der Krystallrückstände zerfällt demnach in zwei Theile: a) in die Gewinnung von Rohcerise und Rohfuchsin einerseits und b) in die Herstellung von Marron aus den hierbei erhaltbaren Rückständen anderseits.

a) Gewinnung von Rohfuchsin und Rohcerise.

Zur Abkochung der Krystallrückstände bedient man sich des zur Verarbeitung des Rohcerise dienlichen Apparatensystemes. Der Kochkessel a wird bis zur Marke, d. h. mit 2500 l Fuchsinmutterlauge, die man aus C herüberdrückt, angefüllt. Zu der zum Kochen erhitzten Flüssigkeit gibt man unter Umrühren die Rückstände zweier Fuchsinkrystallisationen eimerweise zu. Nach dem Ansäuern mit 10 k Arsensäure wird der Kessel geschlossen und die Masse 1 Stunde lang auf 1 At. erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit lässt man den Druck im Kessel auf 0,3 At. zurückgehen und filtrirt durch das Druckfilter b in den Kasten d. Das heisse Filtrat versetzt man mit 25 k Salzsäure und nachdem letztere eingerührt ist, streut man 40 k Kochsalz unter Umrühren zu. Nach 3 Tagen ist die Brühe erkaltet. Rohfuchsin hat sich abgeschieden, aus der Mutterlauge fällt man mit Soda ein sehr gelbes, aus viel

							Fabrikate	Neben-produkte	Abfälle
Rohcerise: in heissem salzsaurem Wasser gelöst und filtrirt	Heisses Filtrat: mit HCl und NaCl versetzt	Rohfuchsin						Rohfuchsin	
		Mutterlauge: mit Na_2CO_3 gefällt	Farbstoff	a) mit HCl löslich gemacht u. getrocknet: Cerise RR.			Cerise RR		
				b) in salzsaurem Wasser gelöst: Filtrat	Rohfuchsin			Rohfuchsin	
					Mutterlauge: mit Na_2CO_3 gefällt	Farbstoff: mit HCl lösl. gemacht Cerise R .	Cerise R		
						Filtrat . .			Filtrat
			Filtrat						Filtrat
	Rückstand								Rückstand

Chrysanilin und weniger Rosanilin bestehendes Rohcerise aus. Beide Nebenprodukte, Rohfuchsin und Rohcerise, verarbeitet man nach Aufsammlung genügender Mengen, d. h. wenn letztere im Sinne der Grössenverhältnisse der Gefässe eine Aufarbeitung thunlich erscheinen lassen, auf Fuchsin und Cerise R.

Der nunmehr im Kessel zurückbleibende Rückstand wird aus dem Kessel herausgebrochen, er ist das Material für Marron.

b) Herstellung von Marron.

Geschichtliches.

Namentlich zwei Reaktionen sind es, welche die Herstellung von Braun aus Rosanilin gestatten, beide haben auch versuchsweise zur industriellen Gewinnung von Braun gedient. Nach der einen Methode erhält man das Braun durch Ueberoxydation des Fuchsins bezw. Leukanilins, nach der anderen durch Ueberhitzung des Fuchsins in Gegenwart eines Anilinsalzes. Die Bildung des Brauns durch Ueberoxydation des Fuchsins hat A. W. Hofmann[1]) schon im Jahre 1862 beobachtet. Die zweite Reaktion ist von Girard und de Laire[2]) im Jahre 1863 entdeckt worden. Girard und de Laire erhielten nach ihrem in Frankreich patentirten Verfahren den Farbstoff durch Erhitzen von 4 Th. salzsaurem Anilin mit 1 Th. Fuchsin auf 240° bis zur Entwicklung gelber Dämpfe. Dieses Verfahren hat indessen nur kurze Zeit zur Braundarstellung gedient. Die Reaktionen von A. W. Hofmann und Girard und de Laire sind aber darum interessant, weil sie uns vermuthen lassen, dass auch das beim Arsensäureprocess entstehende Braun sein Dasein der einen oder anderen Reaktion verdankt.

Die Isolirung dieser braunen Farbstoffe aus der Schmelze ist für technische Zwecke nie angestrebt worden, immer hat man das Braun im Verein mit anderen Farbstoffen aus der Schmelze extrahirt.

Nach Paraf[3]) (1862) verwendet man zur Darstellung von Marron die schon einmal mit Salzsäure behandelten, also grösstentheils von Fuchsin und Phosphin befreiten Fuchsinrückstände. Diese in Wasser unlöslichen Produkte behandelt Paraf mit heisser Salzsäure und scheidet aus der abgeklärten Flüssigkeit den Farbstoff mit Kalk aus. In derselben Weise wird das Marron nach den Angaben von Wurtz[4]) (1876) und Häussermann[5]) (1881) im Grossen dargestellt. Nach Schoop[6]) (1885) gewinnt man das Marron durch Behandlung des von den leicht löslichen Farbstoffen befreiten Fuchsinrückstandes durch Digestion mit Salzsäure, partielle Fällung mit Soda und Ausfällung mit Natron.

Herstellung von Marron.

Behufs Darstellung von Marron werden die angesammelten Krystallrückstände mit einem hölzernen Klotze grob zerstossen und durch mehrmaliges Umschaufeln gemischt. Die torfähnlich aussehende Masse wird mit heisser wässeriger Salzsäure

---

[1]) J. B. 1862. S. 350.
[2]) La Fuchsine. B. 1. S. 32; franz. Pat. Nr. 57,557 v. 3. März 1863.
[3]) Bull. soc. chim. Paris. 1867. B. 7. S. 92.
[4]) Progrès de l'industrie des matières colorantes p. Wurtz. 1876. S. 57.
[5]) Industrie der Theerfarbstoffe von C. Häussermann. 1881. S. 24.
[6]) Dingl. polyt. Journ. 1885. B. 258. S. 276.

behandelt und in einen löslichen, werthvollen und einen darin unlöslichen Antheil durch Filtration getrennt. Der hauptsächlich aus Violanilin und Mauvanilin bestehende Rückstand kann noch zur Verarbeitung auf aromatische Basen dienen. Die partiell mit Soda gefällte Farbbrühe wird filtrirt und aus dem gereinigten Filtrate der Farbstoff mit Soda ausgefällt. Er besteht aus einer Mischung von Mauvanilin, Braun, wenig Rosanilin und Chrysanilin. Mit Salzsäure löslich gemacht und getrocknet kommt der Farbstoff in den Handel.

Bei Herstellung des Marron bringt man 200 k der gemischten und gepulverten Fuchsinrückstände mit 120 k Salzsäure von 21° B. in dem auf einem Podium stehenden Bottich h zusammen. Man rührt das Ganze mit 600 l Wasser zu einem Brei an, erhitzt zum Sieden und lässt unter fortwährendem Kochen langsam Wasser einlaufen, bis ein Volum von 2400 l erreicht ist. Die Masse wird schliesslich 3 Stunden lang im Kochen erhalten. Die etwas geklärte Farbbrühe versetzt man mit 10—12 k kalcinirter Soda. Nach 1—2stündigem Stehen wird durch i nach k filtrirt. Das Filtrat fällt man am folgenden Tag vollständig mit Soda aus und trennt Rückstand und Brühe durch Filtration durch das Kastenfilter [1] l.

				Fabrikat	Nebenprodukt	Abfallprodukt
Krystallrückstand: mit verdünnt. Arsensäure abgekocht	Rückstand: mit wässeriger Salzsäure abgekocht, mit Soda partiell gefällt und filtrirt	Rückstand				Rückstand wird auf aromatische Basen verarbeitet
		Filtrat: mit Soda gefällt	Niederschlag: mit HCl löslich gemacht: Marron . .	Marron		
			Brühe . .			Brühe (werthlos)
	Heisses Filtrat: mit HCl und NaCl versetzt	Rohfuchsin			Rohfuchsin	
		Mutterlauge: mit Soda versetzt	Rohcerise .		Rohcerise	
			Brühe . .			Brühe (werthlos)

[1]) Tafel I, Fig. 5.

Den in eine Trockenpfanne [1]) g gebrachten Farbstoff befreit man erst von Imbibitionsfeuchtigkeit durch Schmelzen und Abheben der sich ansammelnden Lauge. Man setzt schliesslich die zur Löslichmachung nöthige Menge Salzsäure unter Umrühren zu. Löst sich eine dem Kessel entnommene Probe klar in Wasser, so dickt man die Masse ein und trocknet sie schliesslich im Trockenraum, wie bei Cerise beschrieben wurde.

Das im Kollergange [2]) gemahlene Marron stellt ein schwarzes Pulver dar und kommt als solches auf den Markt.

Das Schema auf S. 221 zeigt in übersichtlicher Weise die Verarbeitung des Krystallrückstandes auf Marron mit Gewinnung von Rohfuchsin und Rohcerise.

V. Die Aufarbeitung der Rückstände.

Als der Arsensäureprocess in seiner Vervollkommnung einen gewissen Grad von Abschluss erreicht hatte, fing man an, den Rückständen der Fabrikation, namentlich den dabei abfallenden Arsenverbindungen, mehr Aufmerksamkeit zu schenken. Die Frage bot in jener Zeit ein zweifaches Interesse dar und zwei sich oft widersprechende Gesichtspunkte, die Wahrung der öffentlichen Gesundheit und das Sonderinteresse des Fabrikanten, hatten in ihrer Vereinigung eine Lösung zu finden. Die Gefahren, welche durch die Anhäufung einer so giftigen Substanz wie das Arsen entstanden, forderten, dass man im Interesse der Umgebung der Fuchsinfabriken auf ein Mittel sinne, dasselbe vollkommen unschädlich zu machen. Viele Vorschläge, welche in dieser Richtung gemacht worden sind, haben nur theilweise Abhilfe geschaffen und das radicale Mittel der Unschädlichmachung, die Versenkung der Abfälle ins Meer, war der Fracht halber manchen Fabriken unmöglich. Die in der Nähe grosser Städte befindlichen Werke haben es vorgezogen, das Verfahren aufzugeben, um den bei Ausübung desselben entstehenden Unannehmlichkeiten mit den Behörden zu entgehen, welche die kostspielige Verschiffung der Rückstände oder die in Praxis schwer durchführbare und voraussichtlich wieder mit ähnlichen Widerwärtigkeiten verknüpfte Regeneration der Arsensäure verlangten. Die Versenkung der Rückstände ins Meer ist nur den in nächster Nähe desselben gelegenen Fabriken möglich. In der That entledigt sich der grösste Theil der englischen Werke und auch eine nordamerikanische Fabrik in dieser Weise derselben. Die inländischen Werke, sofern dieselben in abgelegener Gegend und an grossen wasserreichen Strömen angelegt sind, häufen ihre festen Rückstände heute noch wie vor 29 Jahren auf der Halde an oder verstürzen sie in Gruben und lassen die mit Kalk versetzten, zum grösseren Theile des Arsens beraubten Laugen [3]) in den Strom ablaufen.

Nur wenige Fabriken regeneriren das Arsen aus den Rückständen. Da bei einer im Grossen betriebenen Arsensäureregeneration ein arsenfreier Glührückstand schwerlich erhalten werden dürfte, so können die besten der vorgeschlagenen und

---

[1]) Tafel II, Fig. 11.

[2]) Tafel IV, Fig. 14.

[3]) Wie Brimeyr (Dingl. polyt. Journ. 1865. B. 176. S. 462 u. 1866. B. 179. S. 388) gezeigt hat, lässt sich die Arsensäure ziemlich vollkommen, die arsenige Säure weder in der Kälte noch in der Wärme in namhaften Mengen aus den Fuchsinlaugen mit Kreide oder Kalk ausfällen. Er führt dieses Factum auf den Ammoniakgehalt der Fuchsinlaugen zurück. Vergl. auch Bolley, Dingl. polyt. Journ. B. 178. S. 51.

in Ausübung stehenden Methoden wohl zur Wiedergewinnung des grössten Theiles des Arsens, nicht aber zur Unschädlichmachung der Rückstände dienen. Eine Gefahr für die einer Fabrik anwohnende Nachbarschaft wird also nach wie vor bestehen bleiben.

1. Die Natur der Rückstände.

Wie wir aus Früherem wissen, erhält man bei der Fabrikation des Fuchsins, nach welcher Methode auch gearbeitet wird, stets Rückstände der folgenden Art:

a) Einen aus organischen Stoffen und mehr oder weniger arseniger Säure bestehenden „Schmelzabkochungsrückstand".

b) Arsenreiche Laugen, welche das Arsen als Natriumarseniat und als Arsensäure enthalten.

c) Arsenkalke, welche aus Kalkarseniat und Kalkarsenit, gemischt mit mehr oder weniger organischer Substanz, bestehen.

d) Organische Rückstände, die nur wenig anorganische Substanz enthalten.

2. Die Verarbeitung.

a) Der Schmelzabkochungsrückstand.

Der Schmelzabkochungsrückstand, wie er stets bei der Abkochung der Schmelze erhalten wird, besteht aus einem Gemenge von organischer Substanz mit mehr oder weniger arseniger Säure. Zur Verarbeitung dieses Rückstandes auf arsenige Säure erhielten Tabourin und Lemaire[1]) im Jahre 1866 in Frankreich ein Verfahren patentirt. Danach wird der feste Rückstand in einem Ofen verbrannt. Die organischen Bestandtheile liefern den zur Reduktion der arsenigen Säure nöthigen Kohlenstoff. Das reducirte Arsen entweicht und verbrennt im glühenden Ofen zu arseniger Säure, welche sich im Rauchfange ansammelt. Randu[2]) glüht die Rückstände im Koksofen, condensirt die arsenige Säure in Kammern und reinigt sie durch Resublimation. Diesen Verfahren ähnlich ist ein Verfahren, welches August Leonhardt[3]) in Deutschland patentirt erhielt. Leonhardt verbrennt den Schmelzabkochungsrückstand auf einem Herde und fängt die arsenige Säure in Giftfängen auf. Die bei der Verbrennung erzeugte Wärme wird zur Heizung der Abdampfpfannen benutzt, welche zur Concentration der Arsenlaugen dienen.

b) Die Arsenlaugen.

Zur Aufarbeitung von Laugen, welche reich an Natriumarseniat und Natriumarsenit sind, hat Clemens Winkler[4]) im Jahre 1875 ein Verfahren in Vorschlag[5]) gebracht, welches auf die Beobachtung gegründet ist, dass Natriumarseniat bei Anwesenheit von Kalciumkarbonat durch Kohle leicht reducirt wird. Das Verfahren

---

[1]) Bull. soc. chim. Paris. 1866. B. 6. S. 254.

[2]) Bull. soc. chim. Paris. 1866. B. 6. S. 254.

[3]) Deutsch. Pat. Nr. 3216 v. 25. Dez. 1877 (Dingl. polyt. Journ. 1879. B. 232. S. 80).

[4]) Verhandlungen des Vereins für Beförd. d. Gewerbefleisses in Preussen. 1875. S. 217.

[5]) Betreffs der von Winkler vorgeschlagenen Regenerationsmethode vergl. auch die Ausführungen von C. E. Martius, Dingl. polyt. Journ. B. 226. S. 317.

besteht darin, die Mutterlaugen der Fuchsinfabrikation in Form ihrer neutralen Natronsalzlösung bis zur „Salzhaut" einzudampfen, heiss mit gepochtem Kalkstein und Steinkohlenklein zu mengen, bis zum Erkalten und Erstarren der Masse zu rühren und nun das so erhaltene, bröcklige Produkt im Muffelofen erst zu entwässern, dann zu glühen. Das gasförmig entweichende Arsen kann metallisch in Flugstaubkammern verdichtet oder unter Zufuhr von atmosphärischer Luft zu arseniger Säure verbrannt und aufgefangen werden. Der von Arsen befreite Glührückstand bildet ein Gemenge von kohlensaurem Kalk und Soda. Er wird ausgelaugt und die Lösung zur Neutralisation neuer Fuchsinlaugen benutzt. Der rückständige Kalk kann, solange die Steinkohlenasche nicht störend wirkt, wieder benutzt werden.

Ganz ähnlich verarbeitet A. Leonhardt[1]) seine abgedampften Laugen, die er der Röstung und Sublimation im Flammofen unterwirft.

So können Laugen aufgearbeitet werden, welche nach unserer ausführlich beschriebenen Methode oder nach den Verfahren von Habedank, Girard und de Laire erhalten werden.

c) Die Arsenkalke.

Um das Arsen aus den Laugen auszufällen, versetzt man dieselben mit Kalkmilch, es scheidet sich dann alle Arsensäure und ein Theil der arsenigen Säure ab. Nach der Methode von Tabourin und Lemaire[2]) wird der getrocknete und gepulverte Arsenkalk mit Kohle gemengt, geglüht und das reducirte Arsen aufgesammelt. C. Winkler[3]) schlägt vor, den Arsenkalk mit so viel Soda als nöthig ist, um die darin enthaltene Arsensäure in gesättigtes Natriumarseniat überzuführen, zu mischen, darauf dem Gemenge Kohle in entsprechender Menge zuzufügen und das Ganze zu glühen. Bei sorgfältiger Mischung wird das Arsen ausgetrieben; man erhält sämmtliche Soda zurück und es bleibt beim Auslaugen ein arsenfreier (?) Rückstand von kohlensaurem Kalk.

E. A. Parnell[4]) erhitzt den Arsenkalk mit Kohle und Sand, wobei alles Arsen sich verflüchtigt und Kalciumsilikat in der Retorte zurückbleibt. Er erhielt sein Verfahren in England patentirt.

d) Die organischen Rückstände.[5])

Die organischen Rückstände, wie man sie bei Verarbeitung der Krystallrückstände auf Cerise und Marron erhält, werden in liegenden Retorten, welche mit einer geeigneten Condensationsvorrichtung in Verbindung stehen, der trockenen Destillation unterworfen. Die in reichlicher Menge dabei überdestillirenden, mit Wasser und Ammoniak gemischten aromatischen Basen werden, nachdem sie von Wasser getrennt sind, in einer Destillationsblase entweder über freiem Feuer oder besser mit Wasserdampf abgetrieben und bestehen im Wesentlichen aus Anilin, Toluidin und Xylidin und einem hochsiedenden, aus Naphtylamin, Acridin und grösstentheils aus Diphenylamin bestehenden Oel. Dem Basengemisch entzieht man durch fraktionirte Extraktion

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 3216 v. 25. Dez. 1877. Dingl. polyt. Journ. 1879. B. 232. S. 80.
[2]) Bull. soc. chim. Paris. 1866. B. 6. S. 254.
[3]) Verhandlungen des Vereins für Beförd. d. Gewerbefleisses in Preussen. 1875. S. 217.
[4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1877. B. 10. S. 190.
[5]) Vergl. auch Wagn. J. B. 1878. S. 1062. Deutsch. Pat. Nr. 2983 v. 6. Jan. 1878.

mit Salzsäure die einzelnen Bestandtheile, welche man nach Ansammlung grösserer Mengen durch Destillation reinigt.

3. Nitrobenzolverfahren.

Wird ein Gemenge von theilweise mit Chlorwasserstoff versalztem Rothöl und Nitrobenzol unter Abschluss der Luft zum Kochen erhitzt, so bildet sich selbst bei längerer Einwirkung kein Fuchsin, dasselbe entsteht aber sofort, wenn man der Mischung solche Metallchlorüre zusetzt, welche Verwandtschaft zu Chlor besitzen und deren Chloradditionsprodukte die Eigenschaft haben, das neu aufgenommene Chlor ans Rothöl abzugeben.

Metallchlorüre, welche diese Eigenschaft besitzen, sind das Eisenchlorür $FeCl_2$ und das Vanadchlorür $VdCl_3$. Diese Stoffe vermögen die zwischen Nitrobenzol und Salzsäure im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot NO_2 \; + \; 6\,HCl \; = \; C_6H_5N{=} \; + \; {=}H_2 \; + \; 3\,Cl_2$$

bestehende Umsetzungslust zum Ausbruch zu bringen, das Cl zu addiren:

$$6\,FeCl_2 \; + \; 3\,Cl_2 \; = \; 6\,FeCl_3,$$

um dasselbe wieder ans siedende Paraamido-Toluol unter Bildung von Paraamidobenzotrichlorid und $FeCl_2$:

$$C\left\{\begin{array}{l} -\,C_6H_4 \cdot NH_2 \\ -\,H \\ -\,H \\ -\,H \end{array}\right. \; + \; 6\,FeCl_3 \; = \; 6\,FeCl_2 \; + \; C\left\{\begin{array}{l} -\,C_6H_4 \cdot NH_2 \\ -\,Cl \\ -\,Cl \\ -\,Cl \end{array}\right.$$

abzugeben. Während das rückgebildete $FeCl_2$ von Neuem seine Thätigkeit in der besprochenen Art und Weise unternimmt, vereinigt sich das Paraamidobenzotrichlorid mit 1 Mol. Anilin und 1 Mol. o-Toluidin:

$$C\left\{\begin{array}{l} -\,C_6H_4 \cdot NH_2 \\ -\,Cl \\ -\,Cl \\ -\,Cl \end{array}\right. \; + \; H \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \; = \; HCl \; + \; C\left\{\begin{array}{l} -\,C_6H_4 \cdot NH_2 \\ -\,Cl \\ -\,C_6H_4 \cdot N\!\begin{array}{l} \diagup H \\ -H \\ \diagdown Cl \end{array} \\ -\;_____/ \end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l} -\,C_6H_4 \cdot NH_2 \\ -\,Cl \\ -\,C_6H_4 \cdot N\!\begin{array}{l} \diagup H \\ -H \\ \diagdown Cl \end{array} \\ -\;_____/ \end{array}\right. \; + \; H \cdot C_6H_3{<}\begin{array}{l} CH_3 \\ NH_2 \end{array} \; = \; HCl \; + \; C\left\{\begin{array}{l} -\,C_6H_4 \cdot NH_2 \\ -\,C_6H_3{<}\begin{array}{l} CH_3 \\ NH_2 \end{array} \\ -\,C_6H_4 \cdot N\!\begin{array}{l} \diagup H \\ -H \\ \diagdown Cl \end{array} \\ -\;_____/ \end{array}\right.$$

zu Fuchsin.

Da, wie man sieht, dem Aufbau des $FeCl_3$ der Abbau zu $FeCl_2$ folgt, so genügt eine kleine Menge $FeCl_2$, welches man der Schmelze in Form von Eisenpulver und Salzsäure zusetzt, um die Umwandlung beträchtlicher Mengen Nitrobenzols einerseits, von Anilin und Toluidin anderseits zu veranlassen.

Dass das Nitrobenzol in der That nur als eine Art „organischer Braunstein" wirkt und sich am Aufbau des Fuchsins — etwa im Sinne der Gleichung:

$$2\,C_2H_2NH_2 + C_6H_5 \cdot NO_2 = H_2O + C_{20}H_{19}N_3O$$

nicht betheiligt, wird durch eine Arbeit von M. Lange[1]) wahrscheinlich gemacht.

Geschichtliches.

Da Fol[2]) im Jahre 1861 aus einer Mischung von salzsaurem Anilin, Nitrobenzol und $FeCl_2$, welche er sich aus Nitrobenzol, Salzsäure und Eisenpulver bereitet hatte, Fuchsin erhielt, so gebührt diesem Chemiker der Anspruch, zu Farbzwecken erstmals das Anilin mit Nitrobenzol dehydrirt zu haben. François Laurent und John Casthelaz[3]) liessen sich die Fol'sche Erfindung in England patentiren. Nach der Patentschrift bekommt man das Fuchsin, indem man eine Mischung von 12 Th. Nitrobenzol, 24 Th. Eisenfeile und 6 Th. concentrirter Salzsäure 24 Stunden sich selbst überlässt. Coupier[4]) nahm später auf die Bereitung von Fuchsin nach der Fol'schen Methode ebenfalls ein Patent und erzeugte das Roth aus Rothöl, Nitrobenzol bezw. Nitrotoluol, Salzsäure und Eisenpulver. Es gelang ihm in der Folge scheinbar die Produktion von Fuchsin in solch ökonomischer Weise, dass eine Zeit lang das Nitrobenzolverfahren dem Arsensäureverfahren als gleichwerthig gegenübergestellt wurde. Wie P. Schützenberger[5]) und A. Wurtz[6]) berichten, hat Coupier in seinem Farbwerk zu Creil das Fuchsin in nachstehender Weise dargestellt:

In einen mit Rührwerk, Thermometer und absteigender Kühlröhre versehenen Schmelzkessel von ca. 90 l Inhalt brachte man:

k	38	Rothöl,
„	17—20	Nitrobenzol,
„	18—22	Salzsäure und
„	2	Eisenpulver.

Dann erhitzte man die Mischung langsam auf 180° und erhielt diese Temperatur etwa 5 Stunden. Gegen das Ende des Processes wurde auf 184—195° erwärmt. Den Gang des Processes controllirte Coupier nach den Angaben des in den Kessel tauchenden Thermometers, nach dem Aussehen der Masse, von welcher von Zeit zu Zeit Proben gezogen wurden, dann namentlich auch nach der Menge des Destillates. Sobald eine dem Kessel entnommene Probe in warmem Zustande noch halbflüssig, beim Erkalten spröde, zerreiblich und grünschillernd erschien, wurde die Reaktion als beendet angesehen und der Kessel entleert. Der mit Schöpfern in Eisenpfannen gebrachte teigige Kesselinhalt wurde erkalten gelassen. Mehrere solcher Schmelzen wurden vereint mit Wasser gekocht, das Filtrat mit Kochsalz ausgefällt und das Rohfuchsin in der in jener Zeit üblichen Weise durch Umkrystallisiren gereinigt.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1885. B. 18. S. 1918.

[2]) Monit. scientif. 1866 S. 1080 u. Dingl. polyt. Journ. B. 166 S. 215 u. B. 168 S. 60.

[3]) Rep. pat. invent. 1862. S. 339 u. Dingl. polyt. Journ. B. 156. S. 289.

[4]) Monit. scientif. 1869. S. 293 u. Dingl. polyt. Journ. B. 166. S. 215.

[5]) Monit. scientif. 1869. S. 292.

[6]) Progrès de l'industrie des matières colorantes p. Wurtz. 1876. S. 58; vergl. auch Dictionn. chim. Suppl. S. 155.

Die Société industrielle[1]), welche einen Preis für Auffindung eines ungiftigen, aber dem Arsensäureprocess äquivalenten Verfahrens ausgeschrieben hatte, ertheilte Coupier die Prämie. Trotzdem die Aufgabe als gelöst galt, so war sie es noch keineswegs. Das neue Verfahren konnte mit dem völlig durchgearbeiteten alten nicht concurriren. Die schwierige Darstellung passender Alkaloidgemische, die Beschaffung der richtigen Nitroprodukte, die theilweise Zersetzung der Schmelze unter Bildung harziger und huminartiger Substanzen, endlich die Reinigung der Schmelze zählt Greiff[2]) noch im Jahre 1869 zu den Hauptschwierigkeiten der Fabrikation. Ende 1872 gelang es jedoch — wie A. Brüning[3]) mittheilt — der Aktiengesellschaft Meister, Lucius und Brüning die praktischen Schwierigkeiten, welche dem von Coupier fast völlig ausgearbeiteten Verfahren noch anhafteten, zu überwinden und dasselbe so zu modificiren, dass es seitdem neben dem alten Arsensäureverfahren den Fuchsinbedarf des Marktes decken hilft. Bis dahin hat jedoch das Coupier'sche Verfahren dasjenige von Medlock nicht verdrängen können. Der ältere Process gewährt eben immer noch gewisse Vortheile. Beide Verfahren sind gleich kräftige Gegner. Das eine wird deshalb nicht im Kampfe gegen das andere unterliegen können, sondern beide werden mit einander verschwinden, sobald das sich aufmühende p-Nitrobenzaldehyd-Verfahren im billig erzeugbaren Aldehyd eine festere Grundlage gewonnen haben wird.

Ueber die Ausführung der Schmelze nach dem Nitrobenzolverfahren berichtete C. Häussermann[4]) im Wesentlichen Nachstehendes:

Behufs Darstellung der Schmelze übersättigt man 200 Th. Anilinöl vom spec. Gew. 1,006—1,007 (bei 15°) leicht mit Salzsäure, kocht in einem mit Kondensirvorrichtung versehenen emaillirten Kessel ein, bis die Temperatur auf 140° gestiegen ist und setzt der Masse 100 Th. Anilin zu. Die so erhaltene Mischung von Anilin und Anilinchlorhydrat bringt man in den Fuchsinschmelzkessel, mischt mit 150 Th. reinem Nitrobenzol, versetzt allmählich mit 9—15 Th. Eisenfeile und führt die Operation wie früher beschrieben aus. Nach einer späteren Mittheilung Häussermann's[5]) werden 100 Th. Rothöl, 40 Th. Nitrobenzol und 2—3 Th. Eisen zur Schmelze verwendet.

Fabrikation.

Eine Mischung von Anilin, Toluidin, Nitrobenzol und Nitrotoluol wird unter Zusatz von Salzsäure und etwas Eisenpulver auf ca. 185° erhitzt, so lange bis das Maximum der Fuchsinbildung erreicht ist.

Dann entleert man die Schmelzkessel und verarbeitet das Rohfuchsin in derselben Weise wie beim Arsenfuchsin mitgetheilt wurde auf Fuchsinkrystalle und solche Farbpräparate, wie sie die Fabrikation zu erhalten gestattet und der Markt verlangt.

Die Ausbeute an krystallisirtem Fuchsin steht etwas hinter der nach dem Arsensäureprocess ausbringbaren zurück und beträgt 35—38 %. Aehnlich verhält es sich mit den Ausbeuten an Cerise R, Cerise 2R und Marron. Dem entsprechend fällt auch der organische Rückstand in bedeutenderen Mengen ab als beim alten

---

1) Monit. scientif. 1869. S. 292.
2) Dingl. polyt. Journ. B. 192. S. 243.
3) Ber. deutsch. chem. Ges. 1873. S. 25 u. S. 1072; vergl. auch 1873. S. 423.
4) Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefl. 1879. S. 123.
5) Die Industrie der Theerfarbstoffe. 1881. S. 24.

Arsensäureprocess. Um den Rückstand aufzuarbeiten, wird derselbe wie Torf an der Luft getrocknet und in liegenden Retorten, welche mit einer geeigneten Kühlvorrichtung in Verbindung stehen, der trockenen Destillation unterworfen. Man erhält so Anilin und seine Homologen, Diphenylamin, Naphtylamin, Acridin u. s. w.

Die neuesten Fuchsindarstellungsversuche.

Die Versuche, das Triamidotolyldiphenylkarbinol aus p-Nitrobenzaldehyd bezw. p-Nitrobenzylidenhalogenür zu erzeugen, haben insofern günstige Resultate ergeben als es gelingt, aus diesen Vorprodukten Fuchsin ziemlich glatt zu erhalten. Der Darstellungspreis der erwähnten Nitrosubstanzen gestattet aber bis dahin deren Anwendung nicht. Aus p-Nitrobenzaldehyd hat Otto Fischer[1]) das Fuchsin im Sinne nachstehender Gleichungen bereitet:

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NO_2 \\ =O \\ -H \end{cases} + \begin{matrix} H\cdot C_6H_4\cdot NH_2 \\ H\,.\,C_6H_3{<}^{NH_2}_{CH_3} \end{matrix} = H_2O + C\begin{cases} -C_6H_4\,.\,NO_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_3{<}^{CH_3}_{NH_2} \\ -H \end{cases}$$

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NO_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_3{<}^{CH_3}_{NH_2} \\ -H \end{cases} + 3H_2 = 2H_2O + C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_3{<}^{CH_3}_{NH_2} \\ -H \end{cases}$$

$$C\begin{cases} -C_6H_3{<}^{CH_3}_{NH_2} \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -H \end{cases} + O = C\begin{cases} -C_6H_3{<}^{CH_3}_{NH_2} \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -OH \end{cases}$$

Nach einem Patente der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[2]) bezw. nach Eugen Fischer kann man das p-Nitrobenzyliden-Chlorid oder -Bromid zum Ausgang nehmen:

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NO_2 \\ -Br \\ -Br \\ -H \end{cases} + H_2N\cdot C_6H_5 = 2HBr + C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NO_2 \\ =N\cdot C_6H_5 \\ -H \end{cases}$$

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NO_2 \\ =N\cdot C_6H_5 \\ -H \end{cases} + C_6H_4{<}^{CH_3}_{NH_2} = C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NO_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_3{<}^{CH_3}_{NH_2} \\ -H \end{cases}$$

u. s. w.

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 16,766 v. 31. Dez. 1880.

[2]) Deutsch. Pat. Nr. 23,784 v. 5. Jan. 1883 u. Am. Pat. Nr. 283,766.

Rosanilinsulfosäuren.

Heinrich Caro[1]) entdeckte die dem „Säurefuchsin" zu Grunde liegenden Farbstoffe im Jahre 1877. Die Erzeugung derselben ist auf verschiedenen Wegen und unter Anwendung der mannigfaltigsten Mittel versucht worden. Nur die vom Entdecker angegebene einfache Erhaltungsweise des Säurefuchsins aus Materialien der Grossindustrie erlaubt die fabrikmässige Darstellung des im Wesentlichen aus Rosanilintrisulfosäure bestehenden Präparates.

Später ersonnene Bildungsweisen gestatten zwar die Gewinnung von Rosanilinsulfosäuren auch, aber in einer Weise, welche die Anwendung dieser Methoden vom Betriebe ausschliesst.

Sieben principiell verschiedene Verfahren führen zur Darstellung von Rosanilinsulfosäuren. Es sind die nachstehend geschilderten:

1. Darstellung aus Rosanilin und Schwefelsäure in Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels.

Zur Sulfurirung des Rosanilins hat Caro[2]) rauchende Schwefelsäure genommen. Da gewöhnliche Schwefelsäure auf Rosanilinsulfat erst bei hoher Temperatur unter gleichzeitiger Zerstörung des Farbstoffs einwirkt, so muss man glauben, dass beim Gebrauche der rauchenden Säure die Sulfuration nur in Folge der wasserentziehenden Kraft des SO_3 glatt verläuft, trotzdem auch hier längere Einwirkung und Temperatursteigerung nöthig ist.

Meister, Lucius und Brüning[3]) und Kalle u. Cie.[4]) fanden später, dass das Schwefelsäureanhydrid durch Pyrosulfate bezw. Metaphosphorsäure ersetzt werden kann. Erstere bringen ein Gemisch von Schwefelsäuremonohydrat mit Natriumpyrosulfat, letztere eine Auflösung von Metaphosphorsäure in Schwefelsäure mit dem Rosanilin in Reaktion.

Man nimmt an, dass beim Sulfurirungsprocess zunächst Rosanilinmonosulfosäure entsteht:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_3<\begin{smallmatrix}NH_2\\CH_3\end{smallmatrix} \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -\!\!-\!\!-\!\!\wedge O\cdot SO_2\cdot OH \end{array}\right. = H_2O + C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_3<\begin{smallmatrix}NH_2\\CH_3\end{smallmatrix} \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_3<\begin{array}{l}SO_2\\ \;|\\ \;O\\ \;|\\ NH_2\end{array} \\ -\!\!-\!\!-\!\!-/ \end{array}\right.$$

Letztere geht dann, je nach den Versuchsbedingungen, in Di- oder Trisulfosäure resp. in ein Gemenge beider über.

2. Darstellung aus Rosanilin und Schwefelsäureanhydrid.

Dass Schwefelsäureanhydrid sich direkt an Rosanilin anlagert, hat ebenfalls Caro[5]) beobachtet:

---

[1]) [2]) Am. Pat. vom Jahre 1877 Nr. 250,201.

[3]) Deutsch. Pat. Nr. 46,397 v. 7. Dez. 1880.

[4]) Deutsch. Pat. Nr. 19,721 v. 30. Nov. 1881.

[5]) Am. Pat. Nr. 250,201 u. Deutsch. Pat. Nr. 2096 v. 16. Dez. 1877.

$$C\begin{cases} -C_6H_3<^{CH_3}_{NH_2} \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -OH \end{cases} + 3SO_3 = C\begin{cases} -C_6H_2\begin{Bmatrix} CH_3 \\ NH_2 \\ SO_3H \end{Bmatrix} \\ -C_6H_3<^{NH_2}_{SO_3H} \\ -C_6H_3<^{NH_2}_{SO_3H} \\ -OH \end{cases}$$

Da jedoch diese Darstellungsweise des Säurefuchsins keine Vortheile bietet, so macht man vom Verlaufe dieser Reaktion in der Technik keinen Gebrauch.

3. Darstellung aus Rosanilin mit Schwefelsäurechlorhydrin.

Durch Einwirkung von SO_3ClH auf Rosanilin hat Emil Jacobsen[1]) Rosanilinsulfosäuren erhalten. Dieser Darstellungsmodus ist zwar nicht so rationell wie der von Caro entdeckte, es ist aber nicht undenkbar, dass diese Sulfurirungsmethode doch concurriren kann, wenn das mit Chlorhydrin erzeugte Säurefuchsin schön und kochsalzfrei producirt werden kann.

4. Darstellung aus Rosanilin mit Aethionsäureanhydrid.

Theoretisch interessant ist eine Rosanilinsulfosäure-Bildungsweise, welche F. Mann[2]) beobachtet hat. Nach ihm entsteht der Farbstoff bei Behandlung von Rosanilin mit Aethionsäureanhydrid:

$$\begin{matrix} CH_2\cdot O\cdot SO_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2\cdot SO_2O \end{matrix}$$

5. Darstellung aus Rosanilin mit Aethionsäurechlorhydrin.

Wie mit Aethionsäure erhielt Mann[3]) das Säurefuchsin auch aus Rosanilin und Aethionsäurechlorhydrin:

$$\begin{matrix} CH_2\cdot SO_3Cl \\ | \\ CH_2\cdot SO_3H \end{matrix}$$

Beide Reaktionen hat sich Herr Karl Oehler[4]) patentiren lassen.

6. Darstellung aus Rosanilinbisulfat.

Diese, dem Neville-Winther'schen Sulfurirungsprocesse nachgebildete Arbeitsweise rührt von Kalle u. Cie.[5]) her. Danach erhält man eine Rosanilindisulfosäure beim Erhitzen von Rosanilinbisulfat auf ca. 190°.

7. Darstellung aus Leukanilinsulfosäuren.

Durch Oxydation der Sulfosäuren des Leukanilins bekommt man ebenfalls Säurefuchsine.

---

1) Deutsch. Pat. Nr. 8764 v. 1. März 1879.
2) Am. Pat. Nr. 262,680.
3) l. c.
4) Deutsch. Pat. Nr. 19,847 v. 16. Aug. 1881.
5) Deutsch. Pat. Nr. 19,715 v. 8. Sept. 1881.

Nach Vorschrift der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[1]) oxydirt man die Leukanilinsulfosäuren mit Chloranil, nach R. Henriques[2]) mit Kaliumbichromat in heisser saurer Lösung.

Die Rosanilinsulfosäuren haben vor dem schwefelsauren Rosanilin und Fuchsin die Eigenschaft voraus, mit Säuren nicht umzuschlagen. Während z. B. Schwefelsäure die Farbe von Fuchsin aufhebt, wird der Säurefarbstoff durch dieses Agens nicht alterirt, er bleibt roth und kann daher mit sauren Beizen und ähnlich geeigenschafteten Farbstoffen behufs Anwendung vergesellschaftet werden. Diese Qualitäten verleihen dem Säurefuchsin einen ganz besonderen Werth.

Rosanilindisulfosäure.

Dieser Säurefarbstoff kann nach Kalle u. Cie.[3]) wie folgt dargestellt werden:

30 k Rosanilin werden in 20 k 60%iger Schwefelsäure und 100 l Wasser gelöst. Mit der Lösung imprägnirt man 400 k reinen Quarzsand, trocknet, pulvert und erhitzt schliesslich 5—6 St. unter Einleiten von CO_2 auf 180—200°.

Aus dem Sande extrahirt man die Sulfosäure mit Wasser, wandelt sie — durchs Kalksalz hindurch — ins Natronsalz um und gewinnt dieses wie immer.

Rosanilintrisulfosäure.

(Fuchsin S, Rubin S, Säurefuchsin, Fuchsine acide, Acid Magenta.)

Geschichtliches.

Das „Fuchsin S" und das rationelle Verfahren zu seiner Gewinnung hat H. Caro im Jahre 1877 entdeckt.

Nach diesem Verfahren, welches die Badische Anilin- und Sodafabrik[4]) in den Industrieländern patentiren liess, bereitet man das Präparat wie folgt:

10 k bei 110° getrocknetes Rosanilin werden in 40 k rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt unter gutem Umrühren nach und nach eingetragen, wobei die Temperatur des Gemisches nicht unter 120° sinken und nicht über 170° steigen darf. Als Zeichen beendigter Umwandlung löst sich die dickflüssige Masse leicht in Wasser und gibt beim Uebersättigen mit Alkali keinen Niederschlag, sondern eine klare gelbliche Lösung. Ist dieser Moment eingetreten, so wird das Reaktionsprodukt in Wasser eingetragen und die erhaltene Lösung mit Kalkmilch übersättigt. Das entstandene leicht lösliche Kalksalz der Sulfosäure wird durch Filtriren vom Gyps getrennt, durch Ausfällen mit Sodalösung in das entsprechende Natronsalz übergeführt und letzteres durch Eindampfen in trockener Form erhalten.

Da das neutrale Salz hygroscopisch und zerfliesslich ist, so ist es vorzuziehen, den Farbstoff in Gestalt des sauren Natronsalzes, welches grünen Metallglanz hat,

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 11,412 v. 11. Nov. 1879.
[2]) Deutsch. Patentanmeld. Nr. 4809 v. 24. Dez. 1884. Monit. scientif. 1885. S. 365.
[3]) Deutsch. Pat. Nr. 19,715 v. 8. Sept. 1881.
[4]) Deutsch. Pat. Nr. 2096 v. 16. Dez. 1877. Engl. Pat. Nr. 3731. Franz. Pat. Nr. 122,721. Am. Pat. Nr. 250,201.

darzustellen. Zu diesem Zwecke versetzt man die Lösung des Natronsalzes mit so viel Salzsäure, bis die Brühe stark roth gefärbt ist und verdampft zur Trockene.

Wenig verschieden von dieser Arbeitsweise ist ein Verfahren, das die Aktiengesellschaft Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[1]) in Vorschlag gebracht hat. Nach diesem Darstellungsmodus sulfurirt man das Rosanilin wie nachsteht:

10 Th. bei 110° getrocknetes Rosanilin werden bei 100° in 35 Th. Schwefelsäuremonohydrat gelöst. Die Auflösung wird nach und nach mit 30 Th. fein gepulvertem Natriumpyrosulfat gemischt und ca. 1½ St. auf 120—125°, d. h. so lange erhitzt, bis sich eine Probe in alkalischem Wasser mit gelblicher Farbe klar löst.

Vor Kurzem (1887) hat P. Schoop[2]) die Fabrikation des Farbstoffs nach dem Caro'schen Verfahren wieder geschildert. Wir folgen seinen Darlegungen.

Fabrikation.

In einen ca. 15 l haltenden emaillirten Eisentopf bringt man 3,5 k rauchende Schwefelsäure von 20% und 1,0 k von 40% SO_3-Gehalt. Zur Mischung streut man unter Umrühren mit einer Glasstange: 1 k feingemahlenes bei 120—130° getrocknetes Fuchsin. Die Masse schäumt unter Entbindung von HCl und SO_2. Die Operation wird daher entweder unter einem Abzuge oder besser im Freien ausgeführt. Man rührt, bis die Gasentwicklung aufgehört hat und alles Fuchsin gelöst erscheint. Die Temperatur der Reaktionsmasse steigert sich auf 170° und innerhalb eines Bruchtheils einer Minute ist die Einwirkung schon beendigt.

Zweckmässig werden 10 Töpfe in gleicher Weise präparirt und erkalten gelassen. Dann giesst man die 10 k Fuchsin entsprechenden Massen in 1200 l Wasser und macht mit Kalkmilch alkalisch. Die farblose Flüssigkeit erhitzt man zum Kochen, schreckt mit ca. 400 l Wasser ab, filtrirt mittels Druckfass und Filterpresse und leitet das Filtrat in einen mit Dampfschlange versehenen Concentrirbottich.

Den in der Presse verbleibenden Kalkrückstand kocht man im Kalkbottich nochmals mit 1200 l Wasser auf, filtrirt wieder und leitet das Waschwasser in die Bütte zurück. Es dient zur Aufnahme der folgenden 10 Topfinhalte.

Das farbreiche Filtrat engt man im Abdampfbottich etwas ein, versetzt mit so viel Soda oder Ammonkarbonatlösung, als zum Ausfällen des Kalks nöthig ist, filtrirt und dampft in kupfernen Doppelschaalen zur dicklichten Consistenz ein. Dann versetzt man mit so viel Salzsäure, als zur Bildung des betreffenden sauren Salzes nöthig ist und trocknet die metallisch glänzende Masse auf emaillirten Eisenblechen fertig.

Das auf ein Vergleichsmuster eingestellte Produkt kommt als Pulver oder in metallisch grünglänzenden Körnern auf den Markt.

Der Farbstoff ist in Wasser leicht und mit blutrother Farbe löslich. Er tingirt Seide und Wolle im sauren Bade roth. Für Baumwolle ist er unbrauchbar.

---

[1]) Deutsche Patentanmeld. Nr. 46,397 v. 7. Dez. 1880.
[2]) Chem. Ztg. Nr. 38. 1887. S. 572.

Alkyliden-Rosaniline.

Alkylidenrosaniline sind mehrere bekannt. Man kennt Aethyliden-, Valeryliden-, Oenanthyliden- und Benzyliden-Rosaniline. An und für sich haben diese Farbstoffe wenig Interesse. Technischen Betrachtungswerth hätten sie gar nicht, wäre nicht ein Aethylidenrosanilin in Form einer eigenthümlichen Thioverbindung unter dem Namen „Aldehydgrün“ im Grossen längere Zeit producirt worden.

Aethylidenrosaniline.

Lässt man Aldehyd auf eine schwefelsaure, alkoholische oder wässerige Rosanilinsalzlösung einwirken, so findet Condensation zwischen Amin und Aldehyd statt und man erhält, je nachdem der Aethylidenrest ein-, zwei- oder dreimal ins Rosanilinmolekul eintritt Farbsubstanzen, deren Constitution sich durch folgende Formeln ausdrücken lassen dürfte:

$$C\begin{cases} -C_6H_3<^{CH_3}_{N=CH\cdot CH_3} \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -OH \end{cases} \qquad C\begin{cases} -C_6H_3<^{CH_3}_{N=CH\cdot CH_3} \\ -C_6H_4\cdot N=CH\cdot CH_3 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -OH \end{cases} \qquad C\begin{cases} -C_6H_3<^{CH_3}_{N=CH\cdot CH_3} \\ -C_6H_4\cdot N=CH\cdot CH_3 \\ -C_6H_4\cdot N=CH\cdot CH_3 \\ -OH \end{cases}$$

Wie zu erwarten ist, färben diese Körper, je nachdem ein, zwei oder drei Wasserstoffpaare ersetzt sind, rothviolett, rothblau, grünblau. Für Farbzwecke sind sie aber zu unbeständig. Das zweifach substituirte Rosanilin ist uns als Zwischenprodukt für Grün bemerkenswerth. Lauth[1]) hat es entdeckt und aus Rosanilin und Aldehyd in saurer Lösung bereitet. M. Vogel[2]) stellte später den Farbstoff durch Einwirkung von Aethylidenbromid auf eine alkoholische Fuchsinlösung dar.

Thioäthyliden-Rosanilin.

(Vert d'Usèbe, Vert à l'aldehyde, Aldehydgrün, Anilingrün.)

Geschichtliches.

Bis in den Anfang der sechsziger Jahre war man darauf angewiesen, die Tinte Grün durch Kombination von Gelb und Blau herzustellen. Es geschah, indem man dem alaunirten Woll- oder Seidestoff mit einem Gelb den Untergrund gab und mit Küpenblau überfärbte.

Als die Pikrinsäure in Aufnahme kam und man an Stelle des Küpenblau die Indigsulfosäuren anwenden lernte, wurde die früher so schwierige und langdauernde Arbeit des Grünfärbens bedeutend erleichtert und gekürzt. Das so erhaltbare Grün war aber unecht und erschien bei künstlicher Belichtung blau.

Baumwollene Stoffe tingirte man allgemein mit „Raymond's Blau“ und Pikrinsäure. Auch dieses Grün zeigte bei Nacht den Farbenumschlag.

Das erste Grün, welches auch bei künstlicher Beleuchtung den reinen grünen Ton beibehielt, war das „Chinesisch-Grün“ oder der „La-kao“. Sein hoher Preis verbot indessen einen umfangreicheren Verbrauch.

---

[1]) Monit. scientif. 1861. S. 338. Dingl. polyt. Journ. B. 162. S. 273.

[2]) Journ. prakt. Chem. 1865. B. 94. S. 451.

Das Bedürfniss nach Ersatzmitteln machte sich immer mehr fühlbar und es ist nicht befremdend, dass seit der Entdeckung des „Anilinroth“ und dessen Umwandlung in Violett und Blau die Chemiker auch jene in Grün für möglich hielten. In der That sind die Bemühungen, ein Anilingrün aus Fuchsin zu erzeugen, von Erfolg begleitet gewesen, wenn auch zugegeben werden muss, dass bei dieser Entdeckung der Zufall die Hauptrolle spielte. Wie es dabei zu- und herging, haben uns Hofmann, Girard und de Laire[1]) verrathen und wie folgt erzählt:

„Un teinturier s'occuppait, comme tous ses confrères à cette époque, des couleurs d'aniline. Il étudiait, entre autres, une réaction qui venait d'être signalée par M. Lauth à la fin de 1861: celle de l'aldehyde sur la solution sulfurique du rouge d'aniline. Dans cette réaction, il se produit une matière qui colore ses dissolutions en bleu, extremement fugace. M. Lauth avait renoncé à utiliser pratiquement cette matière colorante. C'est précisement le bleu qui se produit dans ces circonstances que M. Cherpin cherchait à appliquer sur la soie ou la laine, mais sans succès. Ses essais infructueux se renouvelaient sans cesse, épuisant sa bourse, mais non sa patience; il n'abandonnait point la partie. Un jour cependant, decouragé par le peu de réussite des dernières experiences sur lesquelles il avait fondé les plus grandes ésperances, il était sur le point de renoncer à la conquête de ce bleu insaissible, lorsque l'idée lui vint d'aller confier ses peines à un vieil ami, un photographe. Chagrin raconté et à moitié passé dit le proverbe. Cherpin allait l'éprouver, et recevoir la récompense de sa foi persévérante et de sa confiance dans la vertu consolatrice de l'amitié. Il trouve le photographe, son ami, il lui fait part de l'objet de toutes ses préoccupations, de ses recherches et de ses tentatives malheureuses. — Fixer le bleu, est cela toute la difficulté? dit le photographe; mais c'est la chose du monde la plus simple! — L'hyposulfite de soude? mon Dieu non! est ce qu'il fixera ma couleur? — Mais certainement, l'hyposulfite de soude est le fixateur par excellence, et quand nous voulons fixer quelques choses en photographie, c'est toujours lui que nous employons.

La foi ne se donne pas, mais heureux ceux qui la possèdent! Cherpin essaya l'hyposulfite de soude; et qu'elles ne furent pas sa joie et son admiration pour la science chimique de son ami, lors qu'il vit que son bleu s'était metamorphosé en un vert splendide et cette fois parfaitement stable.

Der Besitzer der Färberei, in welcher Cherpin arbeitete, Charles Usèbe in St. Ouen bei Paris, liess die Entdeckung patentiren und nannte den Farbstoff „Vert d'Usèbe“.

Usèbe sagt in seinem Patente[2]), man solle, um das Grün zu erhalten, Rosanilin in einer Mineralsäure lösen, zur kalten Flüssigkeit langsam Aldehyd zufügen, die Mischung 12—48 St. sich selbst überlassen, zu dem mit Wasser verdünnten Blau eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron zugeben und dann zum Kochen erhitzen.

Ausführlichere Angaben über die Herstellung des Farbstoffs sind Hofmann, Girard und de Laire[3]) zu verdanken. Nach den Genannten löst man 300 g Anilinroth in einer Mischung von 675 g englischer Schwefelsäure und 225 g Wasser auf, versetzt die Lösung allmählich mit 450 g Aldehyd und erhitzt auf dem Wasserbade bis zur vollen Entwicklung des Blaus, welche auf ihrem Höhepunkt angelangt ist, sobald ein Tropfen der Mischung im Becherglase, mit angesäuertem Wasser verdünnt,

[1]) Rapports du Jury international de l'exposition de Paris 1867. S. 265.

[2]) La Fuchsine. B. 1. S. 64; franz. Pat. Nr. 56,109 v. 28. Okt. 1862.

[3]) Rapports du Jury international de l'exposition de Paris 1867. B. 7. S. 268.

schön grünblau erscheint. Man giesst dann das Ganze in 60 l siedendes, 900 g krystallisirtes unterschwefligsaures Natron gelöst enthaltendes Wasser, kocht einige Minuten und filtrirt.

Nach einer andern Vorschrift von Hofmann, Girard und de Laire[1]) kann das Grün wie folgt bereitet werden:

1000 g krystallisirtes Rosanilinsulfat werden in 2000 g englischer Schwefelsäure und 500 g Wasser gelöst. Zur Flüssigkeit setzt man eine Mischung von 4 l Aldehyd und 12—16 l Alkohol und kocht 30 Min. lang. Dann giesst man die Blaulösung in 100 l einer 4 %igen Lösung von unterschwefligsaurem Natron, kocht weitere 10 Min. und filtrirt das Grün vom Schwefel u. s. w. ab.

Aehnlich schildert auch Max Vogel[2]) die Aldehydgrünfabrikation.

H. Hirzel[3]) und Eugen Lucius[4]) haben die Cherpin'sche Arbeitsweise modificirt, indem sie das Lauth'sche Blau auf neue Art zu schwefeln suchten. Ersterer erzeugt das Grün aus einer Blaulösung — die er durch successives Mischen von aldehydischer Fuchsinlösung mit Salpetersäure, Salz- und Schwefelsäure darstellt — mit Schwefelammonium und Eingiessen des heissen Gemisches in 4—5 Vol. Wasser. Lucius schwefelt mit Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure. Er bereitet das Aldehydblau durch Erwärmen einer Lösung von 1 Th. Rosanilinsulfat, 2 Th. Schwefelsäure und 2—4 Th. Wasser mit 4 Th. Aldehyd bei 50°. Dazu giesst Lucius 300 bis 500 Th. gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser, erwärmt auf 100° und mischt schliesslich mit 10—20 Th. einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure.

In allen Fällen geht das Grün aus Lauth'schem Blau durch Einwirkung von nascirendem Schwefel hervor. Es ist aber nicht der einzige Körper, der bei der Schweflung entsteht. Die Hauptmenge des Rosanilins wird vielmehr, wahrscheinlich durch Ueberschweflung, in einen graublauen in Wasser unlöslichen Farbstoff übergeführt, welchem sich auf fein vertheiltem Schwefel fixirtes Aldehydgrün beigesellt.

In den Jahren 1862—1866 erfreute sich der Farbstoff des besten Rufes. Man rühmte besonders seine leichte Anwendbarkeit, seinen Glanz, seine Beständigkeit und die Eigenschaft, auch bei künstlicher Beleuchtung die grüne Farbe beizubehalten. Ein anfängliches Hinderniss seiner Verbreitung war der Umstand, dass man den Farbstoff nur in Lösung herzustellen verstand. Da beobachtete — wie die Chemikerzeitung mittheilt[5]) — Adolph Brüning beim Färben eines ledernen Handschuhs mit einer Lösung von Aldehydgrün die Bildung eines dunkelgrünen Niederschlags, dessen Entstehung B. der Fällbarkeit des Farbstoffs durch Tannin in Form des Tannats zuschrieb. Der Versuch bestätigte die Vermuthung. Seit dieser Zeit soll die Abscheidung des Grüns aus seinen Lösungen mit Gerbstoff vorgenommen worden sein. Bis zur Entdeckung des „Jodgrün" war die Verwendung des „Aldehydgrün" in den Färbereien und Druckereien eine allgemeine.

Fabrikation.[6])

Die Fabrikation des Aldehydgrün umfasst die Herstellung des Lauth'schen Blau, die Ueberführung in Grün und die Gewinnung des Farbstoffs in flüssiger, teigiger oder mehliger Form.

---

[1]) Rapports du Jury international de l'exposition de Paris 1867. B. 7. S. 268.

[2]) Die Entwicklung der Anilinindustrie. II. Th. 1870. S. 40.

[3]) Deutsch. Industriez. 1867. S. 307 u. Polyt. Centralbl. 1865. S. 143.

[4]) Dingl. polyt. Journ. B. 174. S. 59.

[5]) Chemikerzeitung. 1888. S. 757.

[6]) Vergl. M. Vogel l. c.

I. Darstellung des Aldehydblau.

In einem Glaskolben übergiesst man 500 g Fuchsinkrystalle mit 500 cc warmem Wasser und setzt, wenn der Farbstoff gleichmässig vom Wasser durchdrungen ist, 1500 g concentrirte Schwefelsäure von 66° B zu. Das Anfeuchten des Fuchsins wird ausgeführt, um ein harziges Zusammenbacken des Farbstoffs, wie es bei direkter Mischung von Fuchsin und Säure leicht stattfindet, zu vermeiden und ein leichtes Lösen zu ermöglichen. Man erwärmt so lange, bis die Auflösung des Fuchsins erfolgt ist, was je nachdem 6—10 St. Zeit erfordert. Nach dem Lösen versetzt man mit 2 k reinem Aldehyd und erwärmt auf dem Wasserbade auf 80—90°, indem man von Zeit zu Zeit den Kolbeninhalt durchschüttelt. Die Flüssigkeit geht von Roth in Violett, in Rothblau, in Grünblau über und wird im Augenblicke höchster Bläuung in Wasser gegossen, um den Uebergang in ein schmutziges Grün zu verhindern. Man probt daher, sobald die Lösung blau geworden ist, in kurzen Zwischenräumen. Am besten verfährt man dabei so, dass man mehrere Bechergläser mit schwach angesäuertem Wasser neben sich aufstellt, mit einem Glasstabe einen Tropfen des Kolbeninhalts herausholt, in das erste Becherglas bringt und dann umrührt. Bei der zweiten Probe benutzt man das zweite Becherglas u. s. f. Man prüft so lange, bis der ins saure Wasser eingetropfte Antheil rein blau — ohne rothe Zone — erscheint. Diese Erscheinung tritt dann ein, wenn der Kolbeninhalt rein blau geworden ist.

II. Schwefelung.

Mittlerweile hat man in einem emaillirten Kessel 100 l Wasser zum Sieden gebracht. Dazu giesst man den Inhalt des Kolbens im Momente der höchsten Bläuung und gleichzeitig mit dem Blau eine Lösung von 1500 g unterschwefligsaurem Natron unter Umrühren ein. Das Grün entsteht und man hat im Kessel ausser dem brauchbaren Farbstoff noch eine Menge eines schmutzig graublauen Niederschlags, der sich im Zustande feinster Vertheilung befindet und sich in Gestalt einer schön blau schimmernden Haut zum grossen Theile auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt. Man schöpft diesen Schlamm so gut es geht ab und filtrirt.

III. Gewinnung des Aldehydgrün.

Bei der Filtration der Lösung kann nicht vorsichtig genug verfahren werden, weil noch unlöslicher Niederschlag vorhanden ist, der leicht durchs Filter geht. Am zweckmässigsten filtrirt man die Farbbrühe durch Wollfilter, die man ausserdem noch mit Nesseltuch ausgelegt hat.

Will man die Farblösung auf Teig verarbeiten, so lässt man die Brühe erst 12 St. stehen, um den durchs Filter hindurchgegangenen Schwefel vollkommen absitzen zu lassen. Dann filtrirt man wieder und fällt das Filtrat, nach dem Neutralisiren des Säureüberschusses mit Soda, durch Kochsalz und Chlorzink, wenn man das Zinkdoppelsalz haben will, oder aber mit Tannin, wenn man das Grüntannat darstellen will.

Den Grünniederschlag sammelt man auf Filtern, wäscht mit Wasser beigemengte Mutterlauge aus, lässt abtropfen und bringt den Teig mit Wasser auf Typestärke.

Soll trockenes Produkt hergestellt werden, so schlägt man die Paste in Tücher ein und presst. Die bei 40° getrockneten Presskuchen werden gemahlen. In Pulvergestalt ist das Aldehydgrün spahngrünfarbig. So, in Lösung oder als Teig, kam es auf den Markt.

Alkylrosaniline.

(Hofmann's Violett.)

Lässt man irgend ein Alkylhalogenür auf Rosanilin einwirken, so entstehen N-alkylirte Rosaniline. Industrielle Wichtigkeit haben nur die methylirten, äthylirten und benzylirten Abkömmlinge erlangt. Die Darstellung dieser Farbstoffe geschieht im Grossen durch Einwirkung von Chlor-, Brom- oder Jodalkyl auf das im correspondirenden Alkohol gelöste Rosanilinsalz in Gegenwart oder in Abwesenheit eines kaustischen oder erdigen Alkalis. Der Grad der Alkylirung hängt von der angewandten Methode und von den in Reaktion gebrachten Mengen des Alkylirmittels ab. Man nimmt an, dass alle sechs Amidwasserstoffatome im Rosanilin durch Alkyl ersetzt werden können. Nach den in der Technik in Ausübung gewesenen Methoden scheinen hauptsächlich die weniger stark substituirten Stoffe, vor Allem das tri-, dann das mono- und dialkylirte Rosanilin zu entstehen.

Den Einfluss, welchen Natur und Anzahl der Alkoholradikale beim Eintritt in das Rosanilinmolekul auf den Farbstoffcharakter desselben ausüben, hat zuerst Emil Kopp[1]) richtig interpretirt. Er kündigte 1861 an, dass die Salze der Alkylsubstitutionsprodukte des Rosanilins um so blauer färben, desto mehr Wasserstoffatome der Rothbase durch Alkyl ersetzt würden. Kopp unterliess, eine Angabe über die Herstellungsweise dieser modificirten Rosaniline zu machen, seine veröffentlichten Resultate fanden daher technischerseits keine Beachtung. Die Einführung der Kopp'schen Farbstoffe in die Industrie verdankt man A. W. Hofmann[2]), dessen Name fortan mit diesen Substanzen verknüpft ist. Nachdem dieser Chemiker erkannt hatte, dass das durch Einwirkung von Anilin auf Rosanilin entstehende Blau Triphenylrosanilin sei, da drängte sich ihm der Gedanke auf, ein diesem Blau analog constituirtes Alkylderivat darzustellen und er benutzte zur Alkylirung ein Verfahren[3]), dessen er sich zuerst bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die zusammengesetzten Ammoniake bedient hatte. Durch Einwirkung eines Alkyljodürs auf Ammoniak hatte Hofmann Alkylammoniake bekommen, indem dieser Forscher auf Rosanilin Methyl- oder Aethyljodür wirken liess, erhielt er trimethylirtes und triäthylirtes Rosanilinsalz. Obwohl der Widerstand, den die Alkylrosaniline der Wirkung des Lichts und der Luft entgegensetzen, geringer ist als derjenige der meisten anderen damals bekannten Anilinfarbstoffe, so erlangten diese Violett wegen der Schönheit und leichten Anwendbarkeit doch rasch eine bedeutende Wichtigkeit. Welch grosse Vortheile die Fabrikation derselben muthmassen liess, gibt sich in den mannigfachen Bestrebungen kund, das gesetzlich geschützte Verfahren Hofmann's zu umgehen. Die meisten der auf Herstellung violetter Farbstoffe Bezug habenden Patente, welche bald nach Hofmann's Entdeckung auftauchen, tragen in der That

---

[1]) Compt. rend. B. 52. S. 363.
[2]) Dingl. polyt. Journ. B. 172. S. 363; franz. Pat. Nr. 59,309 v. 11. Juli 1863.
[3]) J. B. 1849. S. 396.

den Stempel des Umgehungspatentes. So liess sich J. A. Wanklyn[1]) die Behandlung von Rosanilin mit Isopropyljodid, Dawson[2]) diejenige mit Alkyljodür patentiren. Smith und Sieberg[3]) verwenden anstatt Alkyljodür halogenirtes Aceton, W. H. Perkin[4]) gebromtes Terpentinöl. Keines dieser Alkylirmittel konnte gegen das von Hofmann verwendete Methyl- und Aethylhalogenür aufkommen. Eine gewisse Bedeutung hat aber das von Lauth und Grimaux[5]) benutzte Benzylchlorid als Substitutionsmittel erlangt. Denn obwohl der von den Genannten aus Rosanilin und Chlorbenzyl erhaltene Farbkörper nur vereinzelte Anwendung erfahren hat, so ist doch die zur Benzylirung verwendete Methode kurze Zeit nachher mit Erfolg auf das Methylviolett ausgedehnt worden.

Was die in den Publikationen erwähnten methylirten, äthylirten, propylirten, amylirten, alkylirten und caprylirten, benzylirten und terpentinylirten Rosaniline betrifft, so sind dieselben, dem Grade der Alkylirung entsprechend, roth- bis blauviolette Farbstoffe. Industrielle Bedeutung haben aber nur das Methyl-, Aethyl- und Benzyl-Rosanilin erlangt.

Methylirte Rosaniline.

Dahlia.

Man unterschied früher im Handel drei Marken methylirter Rosaniline, ein Rothviolett oder „Dahlia R“, ein Blauviolett oder „Dahlia B“ und ein Lichtviolett oder „Dahlia 2 B“. „Dahlia R“ bestand grösstentheils aus Mono- und Dimethylrosanilin, „Dahlia B“ aus Di- und Trimethylrosanilin, „Dahlia 2 B“ aus Trimethylrosanilin.

I. Die Methylirung.

Geschichtliches.

Zur Darstellung methylirter Rosaniline sind verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht worden, die alle in mehr oder weniger rationeller Weise den Erhalt der Farbstoffe gestatten. Nach der ursprünglichen Methode von Hofmann[6]) methylirt man das Rosanilin durch Erhitzen einer holzgeistigen Rosanilinlösung mit Jodmethyl im geschlossenen Raum. P. Holland[7]) erhitzt die Rothbase mit einer Mischung von Jod- oder Bromkalium, Schwefelsäure und Holzgeist auf 120—130°.

Das im Grossen übliche Methylirverfahren haben Hofmann, de Laire und Girard[8]), A. Clavel[9]), Girard und de Laire[10]) in ziemlich übereinstimmender Weise geschildert. Nach den Mittheilungen dieser Chemiker wurden seiner Zeit die Methylrosaniline durch Erhitzen der wesentlich aus Rosanilin, Holzgeist und Alkali bestehenden Mischung in einem mit Rückflusskühler ausgestatteten Kessel bereitet.

---

[1]) Bull. soc. chim. Paris. B. 6. S. 174.
[2]) Traité des matières colorantes p. Bolley et Kopp. 1874. S. 210.
[3]) Deutsch. Industrieztg. 1865. S. 488 u. Wagn. J. B. 1865. S. 604.
[4]) Dingl. polyt. Journ. B. 177. S. 405.
[5]) Bull. soc. chim. Paris. B. 7. S. 107.
[6]) Dingl. polyt. Journ. B. 172. S. 306.
[7]) Die Theerfarbstoffe v. Mierzínsky. 1878. S. 159.
[8]) Rapports du Jury international de l'exposition de Paris 1867. B. 7. S. 262.
[9]) Reimann's Färberztg. 1872. Nr. 5 u. Dingl. polyt. Journ. B. 203. S. 244.
[10]) Traité des derivés de la Houille p. Girard et de Laire. 1873.

Methylirung.

Zum Methyliren dient ein kupferner Doppelkessel mit auf- und absteigender Kühlvorrichtung. Der Apparat gestattet demnach die Destillation unter Rückfluss und den Abtrieb.

Die gebräuchlichsten Violettmarken können mit folgenden Ansätzen hervorgebracht werden:

		Dahlia R	Dahlia B	Dahlia 2 B
Rosanilin . .	k	10	10	10
Jodalkyl . .	k	8	10	20
Alkohol . .	k	100	100	100
Kali . . .	k	10	10	10

Man bringt zunächst den Alkohol, das Rosanilin und das Kali in den Kessel, setzt hierauf die Hälfte des Jodmethyls zu, schliesst den Apparat, verbindet denselben mit dem Rückflusskühler und cohobirt 6 St. Dann kühlt man den Kesselinhalt ab, vermischt denselben mit dem restirenden Jodmethyl und erhitzt noch 6 St. Nach Ablauf dieser Zeit sperrt man den Cohabator ab, öffnet den Hahn zum Abtreibkühler und destillirt die flüchtigen Produkte ab.

II. Die Reinigung.

Geschichtliches.

Da man anfänglich die Methylrosaniline ohne Zuhülfenahme eines Alkalis darstellte, so wurden diese Farbstoffe als schwerlösliche Jodide erhalten und auch als solche den Färbern dargeboten. Nur ungerne bediente sich der Consument dieser nur spritlöslichen Violett. Dieser Umstand, sowie das Steigen der Jodpreise mag dazu beigetragen haben, dass der Farbstoff jodfrei und in Form des in Wasser leicht löslichen Chlorhydrates hergestellt wurde. Schon Hofmann[1]) hat in seinem Patente angegeben, wie dem Wechselprodukte zwischen Jodalkyl und Rosanilin das Jod entzogen werden kann und in welcher Weise der Farbstoff wasserlöslich erhalten wird. Er kocht zu dem Zweck das saure Reaktionsprodukt nach dem Abtreiben flüchtiger Bestandtheile mit verdünnter Natronlauge, trennt Rückstand und Jodnatriumlösung und macht den ersteren mit Salzsäure wasserlöslich. In ähnlicher Weise trennen auch Duprey[2]), Holland[3]), Clavel[4]), Hofmann, de Laire und Girard[5]) und de Laire und Girard[6]) Farbstoff und Jod, lösen ersteren in Salzsäure auf und fällen aus dem Filtrate das Violett mit Kochsalz aus.

Den beim Umlösen des Farbstoffs verbleibenden Rückstand kann man — wie J. Spiller[7]) mittheilt — auf Methylanilin verarbeiten, indem man ihn trocken destillirt.

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. B. 172. S. 306; franz. Pat. Nr. 59,309 v. 11. Juli 1863.
[2]) Bull. soc. chim. Paris. B. 7. S. 95.
[3]) Die Theerfarbstoffe v. Mierzínsky. 1878. S. 1878.
[4]) Reimann's Färberztg. 1872. Nr. 5 u. Dingl. polyt. Journ. B. 203. S. 244.
[5]) Rapports du Jury international de l'exposition de Paris 1867. S. 263.
[6]) Traité des derivés de la Houille p. Girard et de Laire. 1873.
[7]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1873. B. 6. S. 572.

Reinigung.

Den nach dem Abdestilliren von Alkohol und Jodmethyl im Kessel zurückbleibenden Rohfarbstoff bringt man in einem mit Rückflusskühler versehenen Kessel mit Alkohol zusammen und erhitzt. Hat sich die Reaktionsmasse gelöst, so giesst man den Kesselinhalt in kaltes Wasser. Alles Jodmetall geht dann in Lösung, die freie Violettbase fällt als Harz aus. Dieses löst man in einer zur Lösung nöthigen Menge Schwefelsäure und viel kochendem Wasser auf. Aus dem Filtrat fällt man das Violett mit Kochsalz aus. Ein nochmaliges Umlösen genügt, um das Farbpräparat rein zu erhalten.

Aethylirte Rosaniline.

Aethylrosaniline.

(Primula.)

Die fabrikmässige Darstellung der äthylirten Rosaniline ist derjenigen der methylirten analog. Beide Farbstoffvarietäten sind daher auch Gegenstand ein und derselben Patentvorschrift. Im Handel führten die Aethylrosaniline den Namen „Primula". Man unterschied eine röthere Marke „Primula" R von einer blauen „Primula B". Erstere dürfte wesentlich aus einem Gemenge von Diäthylrosanilin und Triäthylrosanilinsalz, letztere aus reinem Triäthylrosanilin bestanden haben.

Fabrikation.

Geschichtliches.

Angaben über die Darstellung von äthylirtem Rosanilin hat zuerst Hofmann[1]) in seinem Patente vom 11. Juli 1863 gemacht. Er erhitzt ein Gemenge von 1 Th. Rothbase, 2 Th. Jodäthyl und 2 Th. Alkohol 3—4 St. auf 100° im geschlossenen Gefäss und bekommt so das in Wasser schwer lösliche Jodhydrat des Triäthylrosanilins. H. Levinstein[2]) modificirte das Verfahren Hofmann's dahin, dass er mit Aethylnitrat arbeitet. Er erhitzt 9 Th. Aethylnitrat, 32 Th. Rosanilin und 50 Th. Alkohol auf 100° (?). Diese Arbeitsweise hat sich jedoch in diesem speciellen Falle nicht bewährt, sie ist aber insofern von Bedeutung, als sie in ihrer Anwendung auf Methylviolett zur fabrikatorischen Bereitung des Methylgrün geführt hat. Mittheilungen über die Fabrikation sind Ch. Lauth[3]), M. Vogel[4]) und G. Schultz[5]) zu verdanken. Eine den Gegenstand erschöpfende Darstellung besitzt die Literatur nicht.

Fabrikation.

Zur Darstellung der Primula dienen emaillirte Gusskessel, die durch Aussenkessel mittels Dampf erhitzt werden können.

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. B. 172. S. 306; franz. Pat. Nr. 59,309 v. 11. Juli 1863.
[2]) Dictionn. chim. p. Wurtz. 1868. S. 320.
[3]) Dictionn. chim. p. Wurtz. 1868. S. 320.
[4]) Die Entwicklung der Anilinindustrie von M. Vogel.
[5]) Die Chemie des Steinkohlentheers von G. Schultz. 1882. S. 683.

„Primula R“ bereitet man durch Erhitzen einer Mischung von 20 k Fuchsin, 10 k Jodäthyl und 10 k Alkohol während 3 St. im Autoclaven. Für die Marke B nimmt man dagegen 12 k Jodäthyl und 12 k Alkohol.

Nach beendigter Einwirkung destillirt man Alkohol und Jodalkyl ab, kocht den Rückstand mit alkoholischem Natron, giesst die Lösung in Wasser und verarbeitet die sich ausscheidende Violettbase in der beim Dahlia mitgetheilten Weise.

Aethylrosanilinsulfosäure.

(Säureviolett 4 RS.)

Dieses Säureviolett wurde von H. Caro[1]) durch Aethyliren von Säurefuchsin erhalten und von der Badischen Anilin- und Sodafabrik[2]) im Grossen dargestellt.

Verfahren.

10 k rosanilinsulfosaures Natron werden in 50 l Wasser, 50 l Alkohol und 750 g Natronlauge vom spez. Gew. 1,38 gelöst und unter Zusatz von 1,3 k Jodäthyl im Kupferkessel am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis an Stelle der gelbbraunen Färbung eine rothviolette getreten ist. Hierauf werden wiederum 750 g Natron und 1,3 k Jodäthyl zugefügt und diese Zusätze nach dem jedesmaligen Eintreten der violettrothen Färbung so oft wiederholt, bis im Ganzen 4,5 k Natron und 7,8 k Jodäthyl verbraucht sind.

Die Reaktionsmasse wird darauf mit Salzsäure neutralisirt und der Alkohol abdestillirt.

Der Rückstand wird mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure im Ueberschus versetzt. Nach 12stündiger Ruhe lässt sich aus der nahezu entfärbten Flüssigkeit das Jod als Kupferjodür wieder gewinnen.

Das durch Erhitzen von SO_2 befreite Filtrat wird mit Soda entkupfert und nach schwachem Ansäuern zur Trockene verdampft.

Benzylirte Rosaniline.

Die Benzylrosaniline entstehen bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf eine alkoholische Fuchsinlösung. Je nachdem man 1 Mol. Rosanilin mit ein, zwei oder drei Molekulen Benzylchlorid in Gegenwart der nöthigen Menge Alkali reagiren lässt, geht Mono-, Di- oder Tribenzylrosanilin hervor.

Einfach benzylirtes Fuchsin wurde schon früher zu Färbereizwecken verwendet, neuerdings ist nun der Versuch gemacht worden, die Benzylrosaniline in Form der Sulfosäuren auf den Markt zu bringen.

Benzylrosaniline.

Geschichtliches.

Ein benzylirtes Rosanilin wurde von Lauth und Grimaux[3]) 1862 dargestellt. Da der Farbstoff nur spritlöslich ist, so wurde er wenig consumirt. Lauth und

---

[1]) Am. Pat. Nr. 204,798.

[2]) Deutsch. Pat. Nr. 2096 v. 16. Dez. 1877.

[3]) Bull. soc. chim. Paris. B. 7. S. 107.

Grimaux erhielten das „Spritviolett“ durch Erhitzen einer Mischung von 2 Th. Rosanilin, 1 Th. Chlorbenzyl und 2 Th. Alkohol mit Soda auf 80°. Dahl[1]) nimmt Kalk und erwärmt auf 100°.

Verfahren.

Je nachdem man 10 k Rosanilin mit 4,2, 8,4 oder 12,6 k Benzylchlorid und überschüssigem dünnem Kalkbrei erhitzt, resultirt Mono-, Di- oder Tribenzylrosanilin. Das Benzylrosanilin trennt man von nicht angegriffenem Benzylchlorid durch Abblasen mit Dampf; von Fuchsin und Kalk durch Abkochen mit saurem Wasser.

Benzylrosanilinsulfosäure.

Benzylrosaniline gehen, wie A. Dahl[2]) berichtet, bei Behandlung mit rauchender Schwefelsäure leicht in wasserlösliche Sulfosäuren über. Dahl schildert die Bereitung der Monobenzylrosanilindisulfosäure, welche wegen ihrer grossen Färbekraft und Reinheit der Tönung das ausgezeichnetste Präparat der Reihe sein soll, wie nachsteht:

25 k trockenes und fein gemahlenes salzsaures Monobenzylrosanilin werden langsam und unter Umrühren in 75 k rauchende Schwefelsäure von 40—45% SO_3-Gehalt bei 80° eingetragen. Wenn sich nach einstündigem Erwärmen eine Probe der Sulfurationsmasse nicht leicht in Wasser auflöst, so setzt man langsam und in Portionen von 5 k so lange rauchende Säure zu, bis ein Müsterchen der Schmelze leicht und mit intensiver Farbe in Wasser löslich ist. Dann giesst man die Masse in etwa 1000 l kaltes Wasser, neutralisirt die saure Flüssigkeit mit Kreide, kocht eine Stunde, filtrirt vom Gyps ab und verdampft das Filtrat in einer Abdampfpfanne zur Trockene.

Alkylrosanilin-Alkylhalogenüre.

Unter der Bezeichnung „Jodgrün“, „Nachtgrün“, „Metternichsgrün“, „Vert à l'jode“ kamen früher grüne Farbsubstanzen in den Handel, welche als die Halogenalkylate der einfach sauren Salze alkylirter Rosaniline zu betrachten sind.

Zwei Produkte sind es namentlich, welche Gegenstand fabrikmässiger Bereitung gewesen sind, das Jodmethylat des Hexamethylrosanilinjodhydrats und das Jodäthylat des Hexaäthylrosanilinjodhydrats. Da beide Farbstoffe mit Jod erzeugt, anfangs als Jodüre in den Handel kamen, so nannte man sie „Jodgrüne“. Der Name blieb ihnen auch dann noch haften, als die Farbstoffbasen in Form der Pikrate und Chlorzinkdoppelsalze dargestellt wurden.

Die Jodgrüne entstehen, wenn ein Ueberschuss von Alkyljodür auf ein in Alkohol gelöstes Rosanilinsalz oder aber in Gegenwart von Alkali auf ein in Alkohol gelöstes Alkylrosanilin einwirkt. In beiden Fällen werden zunächst vorhandene primäre bezw. secundäre Amidogruppen des Karbinols in tertiäre umgewandelt, dann erst lagert sich das Jodür an und bildet eine quaternäre Base resp. deren Jodhydrat.

Die erste Beobachtung eines grünfärbenden Rosanilins geht bis zur Entdeckung der Hofmann's-Violett zurück, allein sie beschränkte sich damals — wie Hof-

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 37,931 v. 18. Febr. 1886.
[2] l. c.

mann[1]) hervorhebt — auf die Wahrnehmung der grünen Umrandung, mit welcher der violette Fleck sich abzont, wenn man eine Probe des Rohproduktes der Wechselwirkung zwischen Rosanilin und Jodmethyl auf Filtrirpapier auftropft. Dass alle Versuche, welche die Isolirung des grünen Farbstoffs anstrebten, erfolglos geblieben sind, solange man mit kleinen Mengen arbeitete, ist erklärlich, aber es fällt auf, dass man das Hofmann's-Violett 2 Jahre lang in ungeheuren Quanten bereiten konnte, ohne dass Grünbildung in solchem Masse stattfand, die zur Gewinnung des Nebenproduktes aufgefordert hätte. Dieses erklärt sich aber, wenn man sich bewusst ist, dass die damals in den Fabriken angewendete, ausschliesslich auf Substitution gerichtete Violettbereitungsmethode eine additionelle Wirkung des Jodalkyls ausschliesst. Man erhielt das Violett aus Rosanilinsalz, Jodalkyl, Alkohol und einem Alkali beim Erhitzen im offenen oder geschlossenen Kessel. Es zeigt sich nun, dass beim Arbeiten unter Druck allerdings etwas mehr Grün entsteht, aber die Menge ist immer noch sehr gering, weil das anwesende Alkali nur die substituirende Wirkung des Jodürs begünstigt, dessen Addition aber zu verhindern sucht, wenigstens so lange nicht alles Rosanilin hexalkylirt ist. Berücksichtigt man diesen Punkt und erhitzt man ein aus Rosanilinsalz, Jodalkyl und Alkohol bestehendes Gemisch ohne Alkali, so entsteht neben Violett auch Grün in bedeutenden Mengen. Dem Bestreben, das Hofmann's-Violett ohne Zuhilfenahme eines Alkalis darzustellen, ist es wohl zuzuschreiben, dass man das Jodgrün neben dem Violett in solchen Mengen erhalten lernte, dass sich die Gewinnung beider lohnte und der hohe Werth des Grüns zur Ausarbeitung einer rationellen Darstellungsmethode drängte. Diese Zeit der ersten Grünversuche fällt in den Anfang des Jahres 1865, der Entdecker eines brauchbaren Verfahrens ist aber unbekannt geblieben.

Wie aus den im Uebrigen wenig Anhaltspunkte gebenden Patentbeschreibungen von H. Minhorst und F. W. Schultes[2]) und von Poirrier und Bardy[3]) zu entnehmen ist, so scheint diesen Chemikern die Darstellung der Jodgrüne sehr frühe gelungen zu sein. Nach Ch. Lauth[4]) kommt aber Tillmann und Meister, Lucius und Brüning die Ehre zu, das Jodgrün zuerst fabrikatorisch bereitet zu haben.

Die ersten an die Oeffentlichkeit gelangenden Mittheilungen mit positiven Anhaltspunkten über Gründarstellung machten J. A. Wanklyn und A. Paraf[5]), welche am 6. November 1865 ein französisches Patent auf die Darstellung grüner Farbstoffe lösten. Obgleich Jodgrüne schon vor Publikation dieser Urkunde im Handel waren und das Wanklyn-Paraf'sche Verfahren von industriellem Gesichtspunkte aus betrachtet von untergeordnetem Werthe war, so haben die Genannten doch das Verdienst, die Veröffentlichung zu einer Zeit gemacht zu haben, in der noch kein wirkliche Anhaltspunkte gebendes Dokument über Gründarstellung und Trennung von Violett und Grün existirte. Die Aufklärungen, welche die englischen Chemiker gaben, waren zwar sehr summarisch gehalten, nichts destoweniger aber hinlänglich genau, um für eine Anzahl industrieller Etablissements der Ausgangspunkt von Versuchen zu werden, welche mit der Auffindung einer rationellen Grünfabrikationsmethode endigten. Auf die zweckmässige Abscheidung des Jodgrün aus Farbbrühen

---

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 1869. B. 2. S. 440.
2) Polyt. Centralbl. 1867. S. 416.
3) Bull. soc. chim. Paris. B. 6. S. 504.
4) Dictionn. chim. Wurtz. B. 1. S. 325.
5) Bull. soc. chim. Paris. B. 7. S. 269.

machte Julius Keisser[1]) aufmerksam; Girard und de Laire gelang später der Erhalt des Grüns in Form des leicht in Wasser löslichen Chlorzinkdoppelsalzes, indem sie an Stelle der Pikrinsäure: Chlorzink und Kochsalz zur Fällung benutzten.

Als das „Jodgrün" entdeckt wurde, war das „Aldehydgrün" allgemein gebraucht. Die geringere Stabilität, sowie der Umstand der Nichtverwendbarkeit auf Baumwolle liess daher Mitte der sechziger Jahre die Herstellung des auf Pflanzen- und Thierfaser verwendbaren Jodgrün sehr wünschenswerth erscheinen. Nur verhältnissmässig kurze Zeit dauerte aber seine Herrschaft, da ihm an dem zur selben Zeit entdeckten „Methylgrün" ein Gegner erwuchs, der es zu Anfang der siebenziger Jahre vollständig aus dem Felde geschlagen hatte.

Hexamethylrosanilin-Methyljodid.

(Jodgrün B.)

Bei der Einwirkung einer holzgeistigen Jodmethyllösung auf Rosanilinacetat resultirt ein Magma, das aus Jodmethyl, Holzgeist, Methyläther, Essigäther, Hexamethylrosanilin-Methyljodid, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamethylrosanilin und Octomethylleukanilin zusammengesetzt ist. Beim Oeffnen des Druckkessels entbinden sich die flüchtigen Antheile des Magmas.

Nach der Digestion der Masse mit lauwarmem Wasser verbleibt der grösste Theil des Violett und das Octomethylleukanilin in Form der Jodhydrate im Rückstand, alles Grün und etwas Violett gehen in Lösung. Die Fällbarkeit des Violett durch eine entsprechende Menge Soda gestattet die Trennung vom Grün, welches aus dem Filtrate mit Kochsalz und Chlorzink ausgesalzen wird.

Um das in den Rückstand übergehende werthlose Octomethylleukanilin vom brauchbaren Farbstoff zu trennen, kocht man denselben mit Alkohol aus, giesst den Extract vom schwerlöslichen Octomethylleukanilinjodid ab, versetzt das Filtrat mit verdünnter Natronlauge, mischt mit Wasser, sammelt die abgeschiedenen Violettbasen und wandelt solche mit Jodmethyl in Grün um.

Geschichtliches.

Die fabrikmässige Bereitung des Jodgrün wurde im Jahre 1869 von Ch. Girard und A. W. Hofmann[2]) kurz beschrieben. Dieser Schilderung nach erzeugte man den Farbstoff durch 8—10stündiges Erhitzen von 1 Th. Rosanilinacetat, 2 Th. Holzgeist und 2 Th. Jodmethyl im Druckkessel. Dann entzog man dem Reaktionsproducte die löslichen Farbstoffe mit Wasser, trennte das Violett vom Grün nach der Methode von Wanklyn und Paraf[3]) mit Soda und schied das Grün nach Keisser's[4]) Vorschlag mit Pikrinsäure aus der Lösung.

1873 hat Girard[5]) mit de Laire nochmals in ausführlicher Weise denselben Gegenstand besprochen. Bei dieser Gelegenheit haben die Genannten auch die Abscheidung des Grüns als Chlorzinkdoppelsalz mitgetheilt. Wurtz[6]) machte später ähnliche Angaben.

---

[1]) Monit. scientif. 1867. B. 536.
[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1869. B. 2. S. 440.
[3]) Bull. soc. chim. Paris. B. 7. S. 269.
[4]) Monit. scientif. 1867. S. 536; franz. Pat. v. 18. April 1866.
[5]) Traité des dérivés de la Houille p. Girard et de Laire. 1873.
[6]) Progrès de l'industrie des matières colorantes p. Wurtz. 1876. S. 52.

Fabrikation.

I. Darstellung der Grünschmelze.

Zur Ausführung der Operation dient ein starkwandiger Druckkessel von etwa 100 l Inhalt. Die Wanddicke des emaillirten Kessels ist bemessen, um einen Druck von 20—25 Atm. aushalten zu können. Die Erwärmung des Kessels wird durch ein Fettbad bewerkstelligt, in welches derselbe bis zu 2 Drittel seiner Höhe eintaucht. Der mit zweckmässiger Stopfbüchse ausgestattete Autoclavendeckel gewährt der Welle eines Rührwerks Eintritt in den Reaktionsraum, ein Manometer zeigt den dort herrschenden Druck an. Die mit dem Kessel in Verbindung gebrachte und durch einen Hahn verschliessbare Kondensationsvorrichtung ermöglicht die Verdichtung der weniger flüchtigen Reaktionsprodukte. Dieselben werden in einer Vorlage angesammelt, welche mit einer Reihe von mit Natronlauge und Chromsäurelösung angefüllten Tourils in Verbindung steht. In diesen findet die Abscheidung und Absorption des Jods der nicht condensirbaren Dämpfe statt.

Nachdem der Kessel mit 10 k Rosanilinacetat, 20 k Holzgeist und 20 k Jodmethyl beschickt worden ist, bringt man das Oelbad langsam auf 100°, um so den Kesselinhalt zum Sieden zu bringen und die Luft zu vertreiben. Dann schliesst man den zum Kühlrohr führenden Hahn. Der Druck im Apparat steigt rasch auf 8, endlich auf 10—11 Atm., eine Spannung, die zu übersteigen man vermeidet. Gegen das Ende der Operation, nach Verlauf von 4—5 St., lässt man die Temperatur des Fettbades auf etwa 60° zurückgehen, indem man den Brand vom Herde zieht resp. mit Asche bedeckt. Der Druck lässt dann langsam nach, nach 12stündiger Ruhe ist er auf etwa 4 Atm. zurückgegangen. Nun bringt man den Kesselinhalt durch allmähliches Oeffnen des Hahns unter gewöhnlichen Luftdruck. Ein Strom von Jodmethyl, Methylacetat, Methyläther und Jodwasserstoff nimmt den Weg durch die Kühlschlange, Vorlage und Tourils in den Schornstein, wird aber unterwegs des kostbaren Jods beraubt. Sobald die Gasentwicklung aufgehört hat, heizt man das Oelbad auf ca. 50° an und destillirt das im Autoclaven verbliebene Jodmethyl u. s. w. in die Vorlage ab. Dann hebt man den Deckel ab.

II. Reinigung des Grüns.

Die halbflüssige Masse schöpft man in eine Holzbütte, die vorher mit 600 l warmem Wasser angefüllt worden ist, unter Umrühren ein. Das Grün löst sich hierbei als Jodhydrat vollständig auf, während die in Wasser schwerlöslichen Jodhydrate der violetten Farbstoffe und das Jodid des Octomethylleukanilins zurückbleiben. Nur wenig Violett löst sich in Folge des während der Reaktion freigewordenen Säureüberschusses mit dem Grün auf. Nach kurzer Zeit der Ruhe wird die Farbbrühe in eine unterstellte Bütte durch ein doppeltes Wollfilter geseit. Zum 60° warmen Filtrate rührt man 30—36 k Kochsalz ein und sättigt nun erst die freie Säure mit einer verdünnten Sodalösung ab. Alles Violett scheidet sich dann aus. Um sich von der völligen Absättigung der Säure und zugleich von der Reinheit der Grünbrühe zu überzeugen, bringt man eine Probe der Flüssigkeit in der Versuchsfärberei zur Ausfärbung. Wird ein Seidestrang rein grün, ohne jede Beimischung von Violett angefärbt, so hört man mit dem Zusatze von Soda, von der man 1,5—1,7 k verbraucht haben wird, auf. Die lautere Farblösung wird erkalten gelassen, dann lässt man durch ein Filter in eine unterstellte Bütte ablaufen.

III. Darstellung der Salze.

a. Bereitung des Pikrats.

Zur Gewinnung des Grün in Form des Pikrats versetzt man die Lösung mit 3,5 k Pikrinsäure. Das in Wasser unlösliche Pikrat scheidet sich aus und wird durch Filtration gesammelt. Nach dem Abtropfen auf dem Filter kommt der grüne Farbschlamm in ein Büttchen, wird dort successive mit Alkohol und Wasser gewaschen, wieder filtrirt und endlich auf die für den Verkauf nöthige Stärke mit Wasser gebracht.

b. Darstellung des Chlorzinkdoppelsalzes.

Da das Pikrat des Grün in Wasser unlöslich ist, so war der Färber genöthigt, den Farbstoff in Alkohol aufzulösen. Obgleich dazu geringe Mengen genügen, so musste dieses negative Verhalten des Farbstoffs gegen Wasser als ein Uebelstand gelten, den zu heben man eifrigst bestrebt war. In der That gelang es Girard und de Laire ein Mittel zu finden, um das Grün in wasserlöslichem Zustande aus seinen Lösungen abzuscheiden. Sie versetzten zu dem Zwecke die mit Kochsalz und Soda von Violett befreite, dann schwach angesäuerte Farbbrühe mit Chlorzink und schieden so die Farbsubstanz als Chlorzinkdoppelsalz ab. Je nachdem man die Temperatur und die Mengenverhältnisse von Wasser, Kochsalz und Chlorzink wählte, konnte man entweder die schnelle Abscheidung des Grüns als Pulver oder aber seine langsame Ausscheidung in Krystallen veranlassen.

Bei gut geleiteter Operation gelingt der Erhalt von 60 % Farbstoff als Grün, 40 % gehen in den Rückstand.

IV. Aufarbeitung der Rückstände.

Da der aus Octomethylleukanilinjodhydrat und Violett bestehende Rückstand unverkäuflich ist, so hat man denselben von jeher auf Grün verarbeitet. Wie dies geschehen kann, haben Wanklyn und Paraf[1]) schon angedeutet. Sie erhitzen die getrockneten und gepulverten Rückstände wiederholt mit holzgeistigem Jodmethyl und gewinnen so neue Grünmengen. 1873 ist dieser wichtige Zweig der Grünfabrikation von Girard und de Laire[2]), 1876 von Wurtz[3]) eingehender geschildert worden.

Behufs Aufarbeitung der den Reinigungskufen entnommenen Rückstände wäscht man dieselben zunächst mit Wasser, trocknet und pulvert sie. Um das werthvolle Violett vom unbrauchbaren Antheile abzutrennen, wird das Pulver mit Alkohol in einem mit Rührwerk und Rückflusskühler versehenen, im Wasserbade stehenden Emaillekessel abgekocht. Der violette Farbstoff löst sich hierbei im Alkohol auf, während das spritunlösliche Octomethylleukanilinjodid und andere Antheile im Rückstand bleiben. Die durch Abruhen geklärte Violettlösung wird filtrirt, mit Natronlauge entfärbt und mit Wasser die Violettbasen abgeschieden. Nach dem Abgiessen vom dünnen Alkohol bringt man die Violettbase in den Cohobator zurück, vermischt mit Holzgeist und 1 Aeq. Jodmethyl und erhitzt unter Umrühren zum Kochen. Dann

---

[1]) Bull. soc. chim. Paris. B. 7. S. 269.

[2]) Traité des dérivés de la Houille p. Girard et de Laire. 1873.

[3]) Progrès de l'industrie des matières colorantes p. Wurtz. 1876.

lässt man erkalten, destillirt Alkohol und Jodür ab und verarbeitet die Reaktionsmasse wie oben mitgetheilt ist.

Hexaäthylrosanilin-Aethyljodid.

(Jodgrün G.)

Wie aus Rosanilin oder Methylrosanilin beim Erhitzen mit holzgeistigem Jodmethyl das „Jodgrün B“ entsteht, geht aus Rosanilin resp. Aethylrosanilin und weingeistigem Jodäthyl das entsprechende äthylirte Produkt hervor, ein Farbstoff, der sich in der Nuance etwas vom Jodgrün B unterscheidet, im übrigen aber alle Eigenschaften mit diesem theilt.

Die Darstellung des „Jodgrün G“ wurde zum ersten Male von Wanklyn und Paraf[1]) beschrieben. Nach den Genannten kann die Farbsubstanz wie folgt bereitet werden: Man erhitzt ein Gemenge gleicher Theile Rosanilin, Alkohol und Jodäthyl auf 110—115° während 24 St., dann extrahirt man aus der erkalteten Reaktionsmasse das Grün mit einer verdünnten Sodalösung von 1 % Gehalt. Der verbleibende Rückstand wird mit Natron behandelt, getrocknet, gepulvert, wieder mit Jodäthyl digerirt und die erhaltene Reaktionsmasse mit 1 % Sodalösung von Neuem extrahirt. Eine dritte Wiederholung der ganzen Operation soll genügen, um fast alles Violett in Grün überzuführen. J. Keisser[2]) geht vom Aethylrosanilin aus. Er digerirt ein Salz desselben erst mit alkoholischem Jodäthyl, dann unter Zusatz von Alkali unter Druck. Aus der alkalischen Reaktionsmasse extrahirt Keisser erst das Jodmetall, dann mit viel Wasser die Farbbase, welche er aus dem Filtrate mit Pikrinsäure abscheidet.

Die fabrikatorische Bereitung des Jodgrün G geschieht nach denselben Principien, wie diejenige des analogen Farbstoffs. Eine Beschreibung der Fabrikation besitzt die Litteratur nicht.

Phenylirte Triamidodiphenyltolylkarbinole.

(Phenylrosaniline.)

Wenn heisses Anilin auf ein Rosanilinsalz einwirkt, so tritt Ammoniak aus und es entsteht je nach der Natur des Salzes, Wahl der Mengen und Temperaturverhältnisse: Mono-, Di- oder Triphenylrosanilin.

Eine Erklärung dieser Vorgänge ist bis dahin nicht versucht worden und man findet da, wo der Phenylirprozess schematisch dargestellt wird, gewöhnlich die von A. W. Hofmann gegebenen Gleichungen wiederverzeichnet. Betrachtungen über den Verlauf des Prozesses in seinen einzelnen Stadien sind überall ängstlich unterdrückt. Verfasser wagt es, seine Ansicht über die Phenylirung an dieser Stelle mitzutheilen.

Nach seiner Theorie geht der Bildung des Mono-, Di- resp. Triphenylrosanilins stets diejenige entsprechender Zwischenprodukte voraus, welche, indem sie 1 Molekul Anilin anlagern, jene erzeugen. Durch successives Abspalten von Ammoniak und

---

[1]) Bull. soc. chim. Paris. B. 7. S. 269.

[2]) Monit. scientif. 1867. S. 536; franz. Pat. v. 18. April 1866.

Anlagern von Anilin im Sinne nachstehender Gleichungen entsteht aus Rosanilin schliesslich das Triphenylrosanilin:

$$\text{I.}\quad C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_3<\begin{array}{l}CH_3\\NH_2\end{array}\\-C_6H_4\cdot NH_2\\-C_6H_4\cdot NH_2\\-OH\end{array}\right. = NH_3 + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_3<\begin{array}{l}CH_3\\NH_2\end{array}\\\left.\begin{array}{l}-C_6H_4\\-C_6H_4\end{array}\right>NH\\-OH\end{array}\right.$$

$$\text{II.}\quad C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_3<\begin{array}{l}CH_3\\NH_2\end{array}\\\left.\begin{array}{l}-C_6H_4\\-C_6H_4\end{array}\right>NH\\-OH\end{array}\right. + NH_2\cdot C_6H_5 = C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_3<\begin{array}{l}CH_3\\NH_2\end{array}\\-C_6H_4\cdot NH_2\\-C_6H_4\cdot N<\begin{array}{l}H\\C_6H_5\end{array}\\-OH\end{array}\right.$$

$$\text{III.}\quad C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_3<\begin{array}{l}CH_3\\NH_2\end{array}\\-C_6H_4\cdot NH_2\\-C_6H_4\cdot N<\begin{array}{l}H\\C_6H_5\end{array}\\-OH\end{array}\right. = NH_3 + C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_3<\begin{array}{l}CH_3\\NH_2\end{array}\\\left.\begin{array}{l}-C_6H_4\\-C_6H_4\end{array}\right>N\cdot C_6H_5\\-OH\end{array}\right.$$

$$\text{IV.}\quad C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_3<\begin{array}{l}CH_3\\NH_2\end{array}\\\left.\begin{array}{l}-C_6H_4\\-C_6H_4\end{array}\right>N\cdot C_6H_5\\-OH\end{array}\right. + NH_2\cdot C_6H_5 = C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_3<\begin{array}{l}CH_3\\NH_2\end{array}\\-C_6H_4\cdot N<\begin{array}{l}H\\C_6H_5\end{array}\\-C_6H_4\cdot N<\begin{array}{l}H\\C_6H_5\end{array}\\-OH\end{array}\right.$$

$$\text{V.}\quad C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_3<\begin{array}{l}CH_3\\NH_2\end{array}\\-C_6H_4\cdot N<\begin{array}{l}H\\C_6H_5\end{array}\\-C_6H_4\cdot N<\begin{array}{l}H\\C_6H_5\end{array}\\-OH\end{array}\right. = NH_3 + C\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}-C_6H_3-CH_3\\-C_6H_4\end{array}\right>N\cdot C_6H_5\\-C_6H_4\cdot N<\begin{array}{l}H\\C_6H_5\end{array}\\-OH\end{array}\right.$$

$$\text{VI.}\quad C\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}-C_6H_3-CH_3\\-C_6H_4\end{array}\right>N\cdot C_6H_5\\-C_6H_4\cdot N<\begin{array}{l}H\\C_6H_5\end{array}\\-OH\end{array}\right. + NH_2\cdot C_6H_5 = C\left\{\begin{array}{l}-C_6H_3<\begin{array}{l}CH_3\\N<\begin{array}{l}H\\C_6H_5\end{array}\end{array}\\-C_6H_4\cdot N<\begin{array}{l}H\\C_6H_5\end{array}\\-C_6H_4\cdot N<\begin{array}{l}H\\C_6H_5\end{array}\\-OH\end{array}\right.$$

Die Theorie erklärt auch das Stehenbleiben der Reaction beim Trisubstitutionsproducte in befriedigender Weise.

Monophenylrosanilin.

(Violet impérial R.)

Wirken gleiche Molekule Rosanilinsalz und Anilin in der Hitze auf einander ein, so entsteht zunächst das Monophenylrosanilin:

$$C_{20}H_{21}N_3O + C_6H_5 \cdot NH_2 = NH_3 + C_{20}H_{20}N_3O(C_6H_5).$$

Da jedoch dieser Farbstoff bei Gegenwart von Anilin mit Leichtigkeit in Diphenylrosanilin übergeht, so ist seine Reindarstellung schwer.

Im allgemeinen hat das Studium der Phenylirung gezeigt, dass bei Anwendung anorganischer Rosanilinsalze die Substitution bei der Bildung von Diphenylrosanilin stehen bleibt. Man verwendete deshalb seit der Erkenntniss dieser Thatsache zur Darstellung von diesem wie zur Erzeugung von Monophenylrosanilin nur das schwer phenylirbare Sulfat und Chlorhydrat.

Das Monophenylrosanilin ist der wesentlichste Bestandtheil des in den sechziger Jahren unter dem Namen „Violet impérial R" im Handel gewesenen Farbpräparates. Damals wurde es in grossen Mengen fabricirt. Seit dem Erscheinen der methylirten und äthylirten Rosaniline hat sich der Verbrauch des Phenylrosanilins rasch vermindert. Da seine Nuance weniger rein und weniger brillant als diejenige der „Hofmanns-Violett" ist, so wurden diese vorgezogen.

Der Farbstoff wurde seiner Zeit zum Färben von Wolle und Seide als Ersatz für den „Pourpre français" und für „Perkins-Violett" verwendet.

Geschichtliches.

Girard und de Laire[1]), die Entdecker des Phenylrosanilins, erhielten dasselbe neben di- und triphenylirtem Producte dadurch, dass sie Fuchsin mit ungefähr seinem gleichen Gewichte Anilin mischten und das Gemenge 5—6 St. lang einer Temperatur von 155—180° aussetzten. Behufs Reinigung wurde die erhaltene Masse mit einem Gemisch von Wasser und Salzsäure so lange gekocht, bis sie völlig von nicht angegriffenen Anilin und Fuchsin befreit war. Es verblieb so der aus Phenylrosanilin, di- und triphenylirtem Rosanilin bestehende Rückstand, dem sich ersteres durch Kochen mit concentrirter Salzsäure entziehen liess.

Das Monophenylrosanilin wurde zuerst von Emil Kopp[2]) als chemisches Individuum angesprochen, nachdem man den Körper lange Zeit als ein Gemenge von Rosanilinblau mit Fuchsin betrachtet hatte. Girard und de Laire[3]) haben seine Eigenschaften beschrieben und A. W. Hofmann[4]) hat die Angaben der letztgenannten Forscher bestätigt. Diese[5]) haben auch im Jahre 1873 die Fabrikation bekannt gegeben.

Fabrikation.[6])

Zur Ausführung der Schmelze dient ein im Oelbad sitzender Kessel, der mit Mannloch, Rührwerk und Thermometer versehen ist und mit einem durch einen Hahn verschliessbaren Rückflusskühler in Verbindung steht.

---

[1]) Franz. Pat. Nr. 48,033 v. 2. Jan. 1861; Dingl. polyt. Journ. B. 162. S. 297.
[2]) Monit. scientif. 1866. S. 468.
[3]) Traité des dérivés de la Houille p. Girard et de Laire. 1873. S. 533.
[4]) Neues Handwörterbuch der Chemie von Fehling-Hell. B. 1. S. 626.
[5]) Traité des dérivés de la Houille p. Girard et de Laire. 1873.
[6]) l. c.

In diesen Apparat bringt man 14 k Anilin und 10 k (bei 100° getrocknetes) Fuchsin oder Rosanilinsulfat und erhitzt die in Umrührung gehaltene Mischung 30 Min. lang am Rückflusskühler. Nach Verlauf dieser Zeit schliesst man den Kühler ab und steigert die Temperatur auf 190°. Nach etwa halbstündiger Digestion beginnt man mit dem Proben. Man zieht mittels eines Stabes ein Muster aus dem Kessel, streicht dasselbe auf einen Porcellanteller und betrachtet den Fleck, dessen Tönung ein reines stark ins Rothe ziehendes Violett darstellen soll. Mit der Bläuung geht man aus dem Grunde nicht zu weit, weil bei der Reinigung das nicht angegriffene Fuchsin dem Violett entzogen wird. Die Phenylirung wird daher unterbrochen, wenn mit der Strichprobe Nuancen erhalten werden, die einige Töne rother sind als das Produkt, das man darstellen will. Ist die richtige Tönung erreicht, so wird das Feuer aus dem Ofen gezogen und die Schmelze soweit erkalten gelassen, dass sie, ohne allzugrossen Verdampfungsverlust an Benzol zu veranlassen, mit diesem zusammengebracht werden kann. Die hinreichend erkaltete Masse, die aber noch vollkommen flüssig sein muss, lässt man in dünnem Strahle in einen Ueberschuss von Benzin unter beständigem Umrühren einlaufen. Eine gewisse Menge braun- und marronfärbender Produkte, sowie das nicht in Reaktion getretene Anilin löst sich dann im Benzol auf. Rosanilin und Phenylrosanilinsalze fallen aus. Man filtrirt, presst und trocknet den Niederschlag.

Behufs Trennung von Rosanilin wird der getrocknete Niederschlag in concentrirter Salzsäure aufgelöst und die Lösung mit einer grossen Menge kalten Wassers versetzt. Der violette Farbstoff scheidet sich dann ab, das Rosanilinsalz bleibt in Lösung. Man sammelt die Fällung auf einem Filter, wäscht den abgelaufenen Filterrückstand ein- oder zweimal mit reinem Wasser nach und trocknet ihn.

Statt die Violettschmelze in Benzol einlaufen zu lassen, kann man auch die noch flüssige Schmelze, welche man — um sie besser flüssig zu halten — mit Alkohol vermischt hat, in dünnem Strahle in mit Salzsäure versetztes Kochsalzwasser einrühren. Das Violett scheidet sich dann als Pulver von ausserordentlicher Feinheit ab und kann durch Filtration von dem sich in Lösung befindlichen Anilinroth getrennt werden. Nach der Filtration wäscht man den Rückstand mit salzsäurehaltigem Kochsalzwasser aus und entzieht diesem schliesslich freie Säure und Kochsalz durch Begiessen mit reinem Wasser. Dann lässt man den Niederschlag abtropfen, befreit ihn durch Pressen vom Wasser, trocknet den Farbstoff in der Trockenkammer bei 40° und mahlt ihn. Man bekommt so ein körniges Pulver, das Broncefarbe besitzt und dessen Aussehen an das des Fuchsins und des Rosanilinblau zugleich erinnert.

Diphenylrosanilin.

(Violet impérial B.)

Das Diphenylrosanilin entsteht gemäss folgender Gleichung durch Einwirkung von Anilin auf ein Rosanilinsalz:

$$C_{20}H_{21}N_3O + 2C_6H_5 \cdot NH_2 = 2NH_3 + C_{20}H_{19}N_3O(C_6H_5)_2.$$

Seine Reindarstellung gelingt nur schwer, da es bei Gegenwart von Anilinüberschuss in Triphenylrosanilin überzugehen geneigt ist. Statt des Rosanilin-Chlorhydrats oder -Sulfats verwendet man zu seiner Darstellung das Rosanilinacetat.

In den sechziger Jahren hat das Diphenylrosanilin eine Rolle als blauvioletter Farbstoff gespielt. Er wurde deshalb in ziemlich bedeutenden Quanten bereitet und als: „Violet impérial B“, „Pensée“, „Parme“ u. s. w. in den Handel gebracht. Seine Ver-

drängung vom Markte geschah durch die weniger soliden, aber prächtigeren Methyl- und Aethylrosaniline.

Das Diphenylrosanilin hat seiner Zeit das „Perkins-Violett" verdrängt. Es hat eine blauere Nuance als dieses, wird in alkoholischer Lösung angewendet und gibt auf Seide reichere und reinere Tönungen als das Perkins-Violett, dem es aber an Solidität nachsteht.

Für sich wird das Diphenylrosanilin nur noch in kleinen Mengen fabricirt, mit viel Triphenylrosanilin gemischt findet es sich dagegen im sogenannten „Rothstichblau", welches heute noch in grösserem Maassstabe bereitet wird.

Geschichtliches.

Das Diphenylrosanilin ist verhältnissmässig spät und erst als der Körper seine Bedeutung als Farbstoff eingebüsst hatte, von A. W. Hofmann[1]) studirt worden, nachdem es bereits 1873 von Girard und de Laire[2]) in seinen wesentlichsten Eigenschaften charakterisiert worden war. Von den letztgenannten Chemikern wurde der Farbstoff im Jahre 1861 beim Erhitzen von Fuchsin mit Anilin neben Mono- und Triphenylrosanilin erhalten. Nach A. Wurtz[3]) stellte man in der Fabrik von Renard Frères et Franc[4]) in Lyon ein Produkt, das wesentlich aus Diphenylrosanilin bestanden haben mag durch 4stündiges Erhitzen von 2 k trockenem Fuchsin mit 2 k Anilin auf 180° dar. Die in Wasser gegossene Schmelze wurde nach dem Auskochen mit salzsäurehaltiger Kochsalzlösung und Waschen mit Wasser direkt verwendet.

Im Jahre 1866 hat M. Reimann[5]) die fabrikatorische Darstellung des Farbpräparats wie nachsteht geschildert:

Man erhitzt in einem Destillationskessel ein Gemisch von 100 Th. Fuchsin, 100 Th. Anilin und 25 Th. essigsaurem Natron unter Umrühren auf 170—80°. Der Prozess wird unterbrochen, sobald eine in Spiritus gelöste Probe bei colorimetrischer Vergleichung mit einem Type die gewünschte Nuance zeigt. Der fertigen Schmelze entzieht man überschüssiges Anilin und essigsaures Natron mit verdünnter Salzsäure. Der Rückstand wird getrocknet und gemahlen.

1873 haben Girard und de Laire[6]) ausführliche Mittheilungen über die im schon genannten lyoner Hause betriebene Fabrikation gemacht, welche im wesentlichen mit denen von Reimann übereinstimmen. C. E.[7]) (1878) gibt folgenden Ansatz: 1 Th. Fuchsin, 1 Th. Natriumacetat und 2 Th. Anilin, und G. Schultz[8]) (1882) nennt ebenfalls einige Ansätze, die zur Hervorbringung von Produkten führen, die als Hauptbestandtheil das Diphenylrosanilin enthalten dürften:

Fuchsin k	Natriumacetat k	Anilin k	Zeit St.	Temperatur °C.	Salzsäure k	Ausbeute k
60	20	72	2—2½	175°	72	69
60	20	60		175°	60	
60	20	76	2—2¼	175°	72	

[1]) Neues Handwörterbuch der Chemie von Fehling-Hell. B. 1. S. 626.
[2]) Traité des dérivés de la Houille. 1873. S. 533.
[3]) Dingl. polyt. Journ. B. 162. S. 297.
[4]) Rapports du Jury international de l'exposition de Londres 1862. S. 291.
[5]) Technologie des Anilins v. M. Reimann. 1866. S. 107.
[6]) Traité des dérivés de la Houille p. Girard et de Laire 1873. S. 597.
[7]) Dingl. polyt. Journ. B. 230. S. 164.
[8]) Die Chemie des Steinkohlentheers von G. Schultz. 1882. S. 705.

Fabrikation.

Die Schmelze wird ähnlich wie beim Monophenylrosanilin mitgetheilt wurde, dargestellt.

Man beschickt den Kessel mit 10 k Rosanilinacetat und 20 k Anilin und heizt langsam an, so dass in der ersten Viertelstunde die Temperatur nicht allzu hoch steigt. Im Mittel erhitzt man 1½—2 St., also 20—30 Min. länger als bei „Violett.R". Der Prozess wird durch Probeziehen controllirt. Ist die gewünschte Tönung erreicht, so entfernt man das Feuer vom Kesselherde, lässt den Kesselinhalt etwas abkühlen und verrührt ihn, solange er noch flüssig ist, mit ca. 5 l Alkohol. Nun erst lässt man die Masse unter Umrühren in ca. 400 l Alkohol einlaufen, versetzt mit Salzsäure und filtrirt.

Aus dem Filtrat scheidet man den Farbstoff mit einer gesättigten Kochsalzlösung aus. Das Violett scheidet sich ab, Rosanilin- und Monophenylrosanilin-Salz bleiben gelöst. Man filtrirt, mischt ein- oder zweimal mit saurem, endlich mit reinem Wasser, bis alle Säure weggewaschen ist.

Sollte die Schmelze in Folge zu langen Erhitzens etwas harzig geworden sein, so muss man den Niederschlag mit schwachem Alkohol verrühren und waschen.

Dasselbe muss geschehen, wenn der Niederschlag beim Ausfärben eine zu rothe Tönung gibt.

Den gepressten Farbstoff trocknet man bei 40° in der Heizkammer. Dann wird er gemahlen.

Triphenylrosanilin.

(Rosanilinblau, Anilinblau.)

Mitte des Jahres 1860 wurde von den französischen Chemikern Charles Girard und Georges de Laire[1]) ein blauer Farbstoff entdeckt, den die mit dem Studium des „Arsensäurefuchsinprozesses" beschäftigten Chemiker aus Anilin und Arsensäure unter ähnlichen Umständen erhalten haben, wie Persoz, de Luynes und Salvetat[2]). Diese erhielten nämlich bald nach Girard und de Laire das Blau durch Erhitzen von Anilin mit Doppelchlorzinn. Während aber die den „Chlorzinnfuchsinprozess" studirenden Chemiker die Entstehung des Blaus aus Chlorzinn und Anilin nicht zu deuten versuchten und sich mit der Veröffentlichung des Factums begügten, so erforschten Girard und de Laire[3]) den Zusammenhang der Dinge. Sie constatirten, dass das Blau ein secundäres Produkt der Reaktion sei und seine Entstehung einerseits dem primär gebildeten Kondensationsproducte des Anilins, dem Fuchsin, andererseits der Gegenwart eines Anilinüberschusses verdanke und stellten den Farbstoff schliesslich direkt aus Fuchsin und Anilin dar. In richtiger Schätzung des Werthes der Entdeckung liessen Girard und de Laire die Darstellung des Blaus in Frankreich und England patentiren. Nach dem französischen Patente[4]) vom 2. Januar 1861 erhalten die Erfinder den Farbstoff durch Erhitzen von 1 Th. Fuchsin mit 1 Th. Anilin auf ca. 165° während 5—6 St. und erschöpfender Extraction der Reaktionsmasse mit Salzsäure behufs Entfernung von unangegriffenem Ausgangsmaterial und

---

[1]) Franz. Pat. Nr. 45,826 v. 6. Juli 1860 u. Zusatzpatent v. 2. Jan. 1861.
[2]) Compt. rend. B. 52. S. 450, 700 u. 721; Dingl. polyt. Journ. B. 160. S. 71 u. 390.
[3]) Franz. Pat. Nr. 48,033 v. 2. Jan. 1861 u. Zusatzpatent v. 28. März 1861.
[4]) l. c.

Violett, als eine in Weingeist lösliche und in dieser Form verwendbare blaue Farbe. Die technische Verwerthung ihrer Patente überliessen Girard und de Laire der Firma Rénard Frères et Franc zu Lyon, welche wiederum der britannischen Firma Simpson, Maule and Nicholson in Atlas-Lochfields Licenz ertheilte. Im Schoosse dieser an farbtechnischen Erfahrungen bereits reichen Etablissements entwickelte sich die rohe Laboratoriumsmethode zum Fabrikbetriebe so schnell, dass nach Jahresfrist die Londoner Weltausstellung mit den fabrikatorischen Erzeugnissen des neuen Industriezweiges beschickt werden konnte.

Ausserordentlich gefördert wurde die junge Blauindustrie durch die in das Jahr 1862 und 1863 fallenden Untersuchungen A. W. Hofmann's [1]) über das Ausgangs- und Endprodukt der Girard-de Laire'schen Reaction. Dank des freundschaftlichen Verhältnisses zwischen dem bedeutenden Schüler und dem berühmten Lehrer erhielt Hofmann von Nicholson Präparate von Anilinroth und Anilinblau in reinster Form zur Untersuchung eingehändigt, deren Resultate, von Hofmann veröffentlicht, Gemeingut aller Chemiker wurden. Hofmann hatte aus dem Anilinrothpräparat Nicholson's eine Basis $C_{20}H_{21}N_3O$ isolirt, die er Rosanilin nannte und in ihren chemischen Eigenschaften als ein zusammengesetztes Ammoniak erkannte und charakterisirte. In ähnlicher Weise stellte er aus dem Blaupräparat die Basis des Blau dar und fand deren Zusammensetzung der Formel $C_{38}H_{33}N_3O$ entsprechend. Aus dieser Bruttoformel, welche sich von dem dreiwerthigen Radikal des Rosanilins $C_{20}H_{18}N_3O \equiv$ durch ein Mehr von 3 Mal C_6H_5 unterscheidet, schloss Hofmann auf das Vorliegen eines Triphenylrosanilins, dessen Bildung er durch folgende Gleichung Ausdruck verleiht:

$$C_{20}H_{21}N_3O + 3\,C_7H_7N = 3NH_3 + C_{20}H_{18}N_3O(C_6H_5)_3.$$

So mit der Natur des Ausgangs- und Endproductes der Reaction bekannt gemacht, konnte nunmehr der Blautechniker auf wissenschaftlicher Basis fussend die günstigsten Bedingungen der Blaubildung sowohl in qualitativer wie quantitativer Hinsicht erforschen, jetzt erst war es möglich, reines Rosanilinsalz darzustellen und von ihm ausgehend die verschiedenen Anilinöle des Marktes und der eigenen Fabrikation auf ihren Werth als Substitutionsmaterial zu prüfen und den Einfluss festzustellen, welchen Natur des Rosanilinsalzes, Mengenverhältnisse der Ingredienzien, Reactionstemperatur und Zeit auf das Endproduct der Reaction ausüben. Die Folgen der Hofmann'schen Publicationen waren unmittelbare. Der Umstand, dass Girard und de Laire nur das salzsaure Salz in den Kreis ihrer Betrachtungen gezogen hatten, veranlasste zunächst eine Anzahl Chemiker, in der von Girard und de Laire angegebenen Richtung weiter zu arbeiten und auch das Verhalten des Anilins gegen andere Rosanilinsalze zu studieren. Die Versuche, welche Monnet und Dury [2]), Nicholson [3]), W. A. Gilbee [4]) mit essigsaurem Rosanilin und Anilin, Wanklyn [5]) mit arsensaurem Fuchsin und Anilin in Gegenwart von Benzoesäure, Price [6]) und Bolley [7]) mit salzsaurem Rosanilin, Anilin und Benzoesäure und Price [8]) mit Fuchsin

[1]) J. B. 1863. S. 417; London Roy. Soc. Proceed. B. 12. S. 578 u. B. 13. S. 9.
[2]) La Fuchsine. B. 1. S. 60.
[3]) Monit. scientif. B. 7. S. 5; engl. Pat. v. 24. Juni 1862.
[4]) Dingl. polyt. Journ. B. 168. S. 141; London Journ. of Arts. März 1863. S. 158.
[5]) Engl. Pat. v. Nov. 1862.
[6]) Dingl. polyt. Journ. B. 170. S. 219.
[7]) Schweiz. polyt. Zeitschr. B. 8. S. 28; Dingl. polyt. Journ. B. 168. S. 61.
[8]) Dingl. polyt. Journ. B. 170. S. 219; London Journ. of Arts. Sept. 1863. S. 146.

und valeriansaurem, oxalsaurem, weinsaurem, milchsaurem und zimmtsaurem Anilin ausgeführt hatten, endigten mit qualitativ und quantitativ besseren Resultaten, als nach den Verfahren von Girard und de Laire. Man war gezwungen, die Ursachen dieser Erscheinung in der Verwendung organischer Rosanilinsalze zu suchen und constatirte, dass nur die organischen Säuren einen fördernden Einfluss bei der Blaubildung ausüben, die anorganischen Säuren dagegen sich mehr passiv verhalten. Der hohe Preis der hier allein in Betracht kommenden Essigsäure und Benzoesäure führten dazu, dass man sich nach Substitutionsmitteln umsah und dass die leicht erhältlichen organischen Säuren der Fettindustrie auf ihre Tauglichkeit zur Blauerzeugung geprüft wurden. So suchte Williams[1]) das Blau mit Oelsäure, Watson[2]) mit Stearinsäure, O. Sachs[3]) mit den Fettsäuren der Seife zu bereiten. Diese billigen und leicht beschaffbaren Säuren zeigten sich in ihrem chemischen Verhalten der Essigsäure ähnlich, ihre Unhandlichkeit bei der Verwendung und ihre schwierige Entfernung aus der Blauschmelze liessen aber von ihrer allgemeinen Verarbeitung absehen.

Sobald einmal die Zweckmässigkeit der Verwendung des Rosanilin-Acetates und -Benzoates feststand, suchte man diese Anwendung mit einer billigen und doch dem Zwecke völlig genügenden Darstellungsweise dieser Salze zu verbinden und verwendete statt des Rosanilin-Benzoates und -Acetates solche Gemenge, welche diese Salze aus dem in Massen hergestellten Fuchsin oder Rosanilin durch Wechselwirkung entstehen lassen. Man fand es genügend, dem Fuchsin-Anilingemisch essigsaures oder benzoesaures Natron oder aber zu freier Rothbase und Anilin Essig- oder Benzoesäure zuzusetzen, um denselben Effekt zu erreichen, wie mit dem theuren krystallisirten Rosanilin-Acetat bezw. Benzoat selbst. Beide Kombinationen der Salzbildung haben den jeweiligen Zwecken der Praxis genügt und so sieht man denn je nach dem Geschmacke des Fabrikanten die eine oder andere Ingredienzmischung bevorzugen, zunächst noch in der Voraussetzung, dass auch beide Salze dasselbe Resultat beim Blauschmelzen geben würden.

Durch die Einführung des essigsauren und benzoesauren Rosanilins an Stelle des salzsauren war ein bedeutender Schritt vorwärts gemacht. Das Rosanilin aber, welches zu ihrer Darstellung diente, war zu jener Zeit nicht so rein, wie es eine rationelle Fabrikation erfordert, und man war sich auch dieser Thatsache bewusst. Die Erkenntniss der günstigsten Momente, unter denen das Blau entsteht, hielt eben mit der Einfügung der meist durch Versuche im Kleinen gewonnenen Resultate, in den Betrieb keineswegs gleichen Schritt. So hatte man schon sehr frühe im Laboratorium die verschiedenen Anilinöle auf ihren Reaktionswerth geprüft und gefunden, dass toluidinfreies Anilin die qualitativ und quantitativ günstigsten Resultate gebe. Man verwendete daher immer nur die reinsten Sorten Anilin, welche der jeweilige Stand der Fabrikation zu liefern erlaubte, war sich aber dennoch der unzureichenden Reinheit des in Anwendung gebrachten Produktes bewusst und bestrebt, dasselbe auf eine höhere Stufe der Reinheit zu bringen. Die geniale Idee Emil Kopp's[4]), den in der Spiritusfabrikation mit so grossem Erfolge verwendeten Kolonnenapparat in der Anilinfabrikation zur Trennung der Kohlenwasserstoffe zu gebrauchen, hat

---

1) Polyt. Notizbl. 1864. S. 137.
2) Deutsch. Industrieztg. 1864. S. 42.
3) Musterztg. für Färberei u. Druckerei. 1865. S. 58.
4) Monit. scientif. B. 2. S. 829.

Th. Coupier[1]) im Jahre 1864 aufgegriffen und realisirt. Der Initiative dieses hochverdienten französischen Technikers hat daher die Industrie des Anilins direkt, die Blaufabrikation indirekt ihren später erreichten vollkommenen Stand zu danken.

Nachdem einmal sowohl die Fabrikation des Anilins, wie die des Fuchsins einen gewissen Grad der Vollkommenheit erreicht hatte, war die Möglichkeit erst gegeben, solche Erscheinungen, welche früher durch die parallel verlaufenden Reaktionen der Verunreinigungen dieser Ausgangsmaterialien verdeckt und undeutlich gemacht wurden zu beobachten und man constatirte jetzt in erster Linie das verschiedene Verhalten des Rosanilinacetates und Benzoates bei der Phenylirung. Da man, seit von reinen Materialien ausgegangen wurde, je nachdem essigsaures oder benzoesaures Salz in Reaktion gebracht worden war, auch ein mit mehr röthlicher oder grünlicher Nuance behaftetes Blau beobachtete, so machte man in Zukunft von dem verschiedenen Verhalten dieser Salze beim Phenylirungsprozess Gebrauch und verwendete das essigsaure Salz in Form des Fuchsin-Natriumacetat-Gemisches zur Darstellung der Rothblausorten, das theurere Natriumbenzoat aber ausschliesslich zur Bereitung der theuren und in jener Zeit sehr gesuchten Grünblau. Dabei waren es nicht stöchiometrisch berechenbare Mengen, bezogen auf Rosanilin, welche man zu nehmen hatte, um gute Resultate zu erhalten, sondern empirisch ermittelte. Wenn man, um Rosanilinbenzoat zu bilden, auf einen Theil der Rothbase 0,38 Th. der Säure zu nehmen hätte, so erhält man mit 0,12 Th. der letzteren die besten Resultate. Von der Essigsäure braucht man fast molekulare Mengen, nämlich 0,16 Th., so auch vom Natronsalze dieser Säure. Das Mischverhältniss war also nicht berechenbar, sondern musste experimentell aufgefunden werden. Auch in Bezug auf die Menge des zu verkochenden Anilins hat es sich gezeigt, dass man das von der Theorie geforderte Verhältniss 1 Mol. Base auf 3 Mol. Anilin modificiren muss. Man soll ungefähr das 3½ fache Gewicht desjenigen, das sich aus der Rechnung ergibt, an Anilin nehmen, um das Rosanilin vollständig zu phenyliren.

Die Thatsache, dass Anilin auf Rosanilinacetat und Benzoat glatter einwirkt als die homologen Aniline und der Umstand, dass bei Gegenwart der letzteren ein Ueberschuss der ersteren die Bildung der dem Zwecke weniger dienlichen Tolylrosaniline nahezu ausschliesst, liess eben die Anwendung von grossen Anilinmengen zweckmässig erscheinen. Der günstige Einfluss des Anilinüberschusses macht sich aber noch in anderer Richtung geltend. Erstens erlaubt er eine vollkommene Lösung des Rosanilins und der daraus entstehenden Zwischen- und Endprodukte während der ganzen Dauer der Schmelze, dann aber gestattet er die Unterhaltung einer constanten Temperatur in der Reaktionsmasse, die um so mehr dem Siedepunkt des Anilins nahe kommt, in desto grösseren Mengen sich dieses vorfindet. Den grossen Anilinüberschuss behielt man aus den zuletzt entwickelten Gründen auch dann noch bei, als man mit ganz reinem Anilin arbeitete.

Ehe aber die Beobachtung des verschiedenartigen Verhaltens des benzoesauren und essigsauren Rosanilins bei der Phenylirung ausgenutzt werden konnte, musste erst der Gang des Blauprozesses gründlicher studirt werden, denn trotz der in Bezug auf Reinheit, Mengen und Wahl der Ausgangsprodukte gewonnenen Einsicht entwickelte sich, weil man nicht die nöthige Sicherheit im Blauschmelzen hatte, die qualitative Seite des Betriebes nur äusserst langsam und man war noch anfangs der siebenziger Jahre auf die kostspieligsten Methoden der Reinigung angewiesen, um

---

[1]) Rapports du Jury international de l'exposition de Paris 1867. S. 234.

aus den nicht weit genug oder zu weit getriebenen Schmelzen ein einigermassen brauchbares Blau zu isoliren. Die vollkommene Abtrennung der beim Phenyliren entstehenden Nebenproducte vom Triphenylrosanilin bezw. von diesem und vom Diphenylrosanilin oder aber die möglichste Unterdrückung ihrer Bildung war die schwierige Aufgabe, welche der Blautechniker zu lösen hatte. Solange man minder reine Ausgangsmaterialien verarbeitete, war man berechtigt, die Verunreinigungen dieser für die Hauptursache der schädlichen Beimengungen in der erzeugten Blauschmelze zu halten. Von dieser Annahme geleitet, suchte man seiner Zeit die letzteren auf dem Wege der Reinigung zu entfernen und arbeitete dazu Methoden aus, welche dieses Ziel — den jeweiligen Ansprüchen der Zeit Rechnung tragend — in mehr oder weniger vollkommener Weise zu erreichen gestatteten. Als man jedoch herausfand, dass das Uebel nicht allein im unreinen Vormaterial, sondern namentlich auch in der groben Führung des Schmelzprozesses liege, begann man die Schmelzoperation mit mehr Sorgfalt durchzuführen. Man wusste wohl, dass bei ungenügend langer Schmelzdauer ein zu rothes, bei allzu langer aber ein zu graues Blau entstehe. Ueber die Ursache des Erhalts des zu rothstichigen, aber mit frischer Nuance begabten Blau war man sich klar, die Ursache der Bildung jener graublauen Farbsubstanzen suchte man zuerst in Nebenumständen, fand sie aber schliesslich in der allzu langen Dauer. Während die Schmelztemperatur durch den Siedepunkt des überschüssig angewendeten Anilins gegeben schien, so hatte man über die einzuhaltende Maximalschmelzdauer gar keine Anhaltspunkte. Seit der Erkenntniss der wichtigen Rolle derselben war es Aufgabe des Blautechnikers, auf empirischem Wege die Dauer der Phenylirung auszumitteln bezw. durch Auffindung einer geeigneten Probe denjenigen Punkt der Reaction zu bestimmen, bei welchem die Triphenylrosanilinbildung gerade beendet und die Operation unterbrochen werden musste, wenn man ein des grauen Tones entbehrendes Blau erhalten wollte. Die Dauer der Schmelzung bei stets gleichbleibendem Gewicht der Ingredienzien ein für alle Mal mit der Uhr zu bestimmen, gab zu unregelmässige Resultate, mit denen sich nur eine in den ersten Anfängen befindliche Technik zufrieden geben konnte. So sieht man denn auch diese primitive Methode der Bestimmung des Endpunktes der Reaction sehr bald verlassen. An ihre Stelle tritt eine colorimetrische Bestimmungsmethode, die, aus rohen Anfängen sich entwickelnd, schliesslich zur scharfen Methode ausgebildet wird. Die naheliegende Idee, die in Arbeit befindliche Schmelze dann zu unterbrechen, wenn eine Probe derselben den frischen Ton und die Schönheit des noch nicht alterirten Farbstoffs — wie man ihn eben wünschte — besitze, führte zunächst dazu, von einem gewissen Zeitpunkte ab Proben zu ziehen und solche in dünner Schichte auf weisser Fläche zu beobachten. So hat man, wie Levinstein[1]) berichtet, schon im Jahre 1865 den Phenylirprozess controllirt und die Schmelze dann unterbrochen, wenn die auf einem Porcellanteller aufgestrichene Probe dem geübten Auge des Beschauers den Eindruck der höchsten Güte machte. Später wurde die der Schmelze entnommene Probe mit einer gut gelungenen früheren Partie verglichen und der Blaukessel dann entleert, wenn Type und Probe nach dem Verdünnen mit Alkohol beim Aufstreichen auf Porcellan gleiche Frische und gleichfarbige Tönung zeigten. Seit Mitte der siebenziger Jahre ist eine Probe in Gebrauch, welche C. E.[2]) beschrieben hat. Danach löst man ein Müsterchen der

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. B. 175. S. 481.
[2]) Dingl. polyt. Journ. B. 230. S. 242.

Schmelze in Essigsäure-Alkohol auf und vergleicht diese Lösung im Reagirrohr vor einer gelben Gasflamme mit einem (in denselben Mengen) in Essigsäure-Alkohol gelösten Typus.

Seit durch diese Probe die Blauentwicklung Schritt für Schritt verfolgt werden kann und sowohl chemisch reines Anilin wie passendes Rosanilin zur Darstellung der Schmelze verwendet werden, führt der geübte Schmelzmeister den Prozess mit sicherer Hand.

Fabrikation.

I. Blauschmelze.

A. Darstellung des Blau mit Rosanilinbenzoat.

Geschichtliches.

Wanklyn[1]) führte im Jahre 1862 die Benzoesäure in die Blaufabrikation ein. Sein britannisches Patent vom November 1862 lautet auf Mischung von 1 Th. arsensaurem Rosanilin, 1,5 Th. Anilin und 0,25 Th. Benzoesäure. Die beiden ersten Stoffe sollen gemischt und zuerst erwärmt werden, ehe die Benzoesäure zugesetzt wird, mit welcher zusammen das Ganze auf 170° zu bringen ist. Die Thatsache, dass die Bereitung eines reinen „Grünstichblau" nur mit Hülfe von Benzoesäure gelingt, hat Bolley[2]) zu allgemeiner Kenntniss gebracht. Er beschrieb im Jahre 1863 die günstige Wirkung der Säure in Bezug auf Qualität und Quantität des damit erzeugten Blaus. Price[3]) führt in seinem am 10. Dezember 1862 patentirten Verfahren an, man solle auf 3 Th. Anilin in Form des Benzoates 1 Th. Fuchsin nehmen, mengen und den Brei auf 150—190° erhitzen, so lange, bis die gewünschte Blaunuance erzeugt sei. Holliday[4]) wendet die Benzoesäure ebenfalls an. Nach den Mittheilungen von Girard und de Laire[5]) aus dem Jahre 1873 können folgende Ansätze zur Hervorbringung feiner Blau dienen:

	Rosanilin k	Anilin k	Benzoesäure k
Blau B . . .	2	3	0,27
Blau 2 B . . .	2	5	0,27

wenn man die Mischungen auf 180—185° erhitzt. Nach A. Wurtz[6]) stellt man das Blau durch Erhitzen eines Rosanilin-Anilingemisches unter Zusatz von 10% Benzoesäure bei 180° dar. Sehr ausführlich ist die Fabrikation des Blaus von C. E.[7]) beschrieben worden. Wir folgen hier im wesentlichen seinen Darlegungen.

Die Schmelze.

Zum Blauschmelzen dient ein eiserner Kessel von ca. 500 l Inhalt. Der Kessel sitzt in einem in den Ofen eingemauerten Eisenmantel, welcher Schutz vor der Stich-

[1]) Traité des matières colorantes artificielles p. Bolley et Kopp. 1874. S. 180.
[2]) Dingl. polyt. Journ. B. 168. S. 61.
[3]) Dingl. polyt. Journ. B. 170. S. 219.
[4]) Polyt. Notizbl. 1864. S. 971.
[5]) Traité des dérivés de la Houille p. Girard et de Laire. 1873.
[6]) Progrès de l'industrie des matières colorantes p. Wurtz. 1876.
[7]) Dingl. polyt. Journ. B. 230. S. 164.

flamme gewährt. Kessel und Deckel werden durch Schrauben zusammengehalten. Eine aus Hanf und Mennige hergestellte Dichtung sorgt für Abschluss. Ausser einer durch die Stopfbüchse abgedichteten, der Welle des Rührwerks Eintritt gewährenden Oeffnung hat der Deckel noch andere Oeffnungen. Ein Mannloch, ein Loch zum Einsenken des Thermometers, eine durch eine Schraube schliessbare Oeffnung zur Probenentnahme, einen mit dem Kühler verbundenen Stutzen, einen mit einer Blindflansche abschliessbaren Stutzen, durch welchen nach Beendigung der Schmelze die zur Kesselentleerung dienende Abdrückröhre eingesteckt wird, endlich einen mit der Luftleitung verbundenen und durch einen Hahn abschliessbaren Stutzen.

Am Abend vor der Schmelze wird der Kessel successive mit 250 k Anilin, 25 k Rosanilin und 3 k Benzoesäure beschickt. Da die Schmelze 8—9 St. dauert, so feuert man am nächsten Morgen zeitig an, nachdem man vorher das mechanisch betreibbare Rührwerk in Gang gesetzt hat. Nach 2—3 St. zeigt das Thermometer annähernd den Siedepunkt des Anilins. Diese Temperatur sucht man festzuhalten, damit nicht allzurasch zuviel Anilin in das dem Kühlrohr vorgelegte Gefäss abläuft. Bei richtig geleiteter Operation darf das Destillat nicht über 10—15% des in Arbeit genommenen Anilins betragen. Im gegebenen Falle also 25—35 k.

Die Ingredienzmischung färbt sich in Folge der Rosanilatbildung schon in der Kälte tief roth. Die Farbe fängt bei 120° an in Rothviolett überzugehen. Bei 150—170° ist sie blauviolett. Bei etwa 180° dagegen scheint bei nur oberflächlicher Prüfung der Fortschritt der Bläuung geringer. Bis zu 120° destilliren Wasser und wenig Anilin über, bei 140° wird Ammoniak bemerkbar und als ein etwa 10%iges Ammoniakwasser tropft es mit immer mehr Anilin gemischt in die Vorlage. Diese wird von Zeit zu Zeit in einen hohen eisernen Spitzcylinder entleert und der Inhalt desselben mit Kochsalz verrührt, um Anilin und Wasser zu trennen.

Ist derjenige Punkt der Bläuung erreicht, bei dem man die Färbungen zweier nach einander dem Kessel entnommenen Proben auf Porcellan nicht mehr sicher unterscheiden kann, so muss man eine andere wesentlich feinere und nur wenig umständlichere Methode zur Kontrolle der Blaubildung anwenden. Zu dem Zwecke hat man sich alkoholische Blaulösungen aus Musterschmelzen oder aus schon gefälltem Blau von bestimmtem Gehalte fertig gestellt, die etwa 1 g Anilinblau in 100 cc Alkohol gelöst enthalten. Hievon oder besser von einer 10 Mal dünneren Blaulösung gibt man soviel zu 20 cc Alkohol in ein 40 cc fassendes Probefläschchen, dass eine zarte, aber doch deutliche Blaufärbung entsteht. Diese Lösung gilt dann für Stärke und Tönung als Vergleichsmuster. Die Ermittlung der Stärke des Gehaltes an Blau spielt in diesem Falle eine mindere Rolle als bei dem nach gleichem Verfahren zu ermittelnden Gehalt anderer Farbsubstanzen. Denn erstens ist in der noch arbeitenden Schmelze der Gehalt ein wechselnder und muss von einer Wägung der Zeit halber abgesehen werden und zweitens fallen in einer normalen Schmelze die Maximalpunkte von Reichthum und Feuer des Farbstoffs zusammen. Um aber doch annähernd immer dieselbe Menge Schmelze zur Probe zu nehmen, verfährt man am besten auf folgende Weise. Man lässt auf einen etwa 1 cm breiten Streifen Filtrirpapier einen Tropfen der Schmelze fallen, wozu man sich eines langen Glasstabes bedient, schneidet dann jedes Mal die gleiche Fläche ab, etwa $^1/_2$ qcm, kocht dieses Stückchen in einem Reagensgläschen mit immer der gleichen Menge Alkohol, dem etwa 0,5% Eisessig beigemischt sind, und tröpfelt von dieser Lösung zu 20 cc Alkohol soviel, bis Muster und Type neben einander gehalten gleiche Intensität zeigen. Nur ein sehr geübtes Auge wird bei schon weit vorgeschrittener Schmelze da noch die

zuweilen recht bedeutenden Unterschiede gewahr werden, die sofort auftreten, wenn man die in Bezug auf Stärke gleich gestellten Lösungen vor das Licht einer leuchtenden Gasflamme im Dunkelzimmer bringt. Man darf indessen die Schmelze nie so lange arbeiten lassen, bis die optische Prüfung annähernde Gleichheit in der Bläue anzeigt, man würde in diesem Falle nicht allein Gefahr laufen, ein Produkt von der gewünschten Nuance nicht zu erhalten, sondern auch den Gehalt der Schmelze erheblich schädigen. Ein Blau mit allerlei unliebsamen Eigenschaften, als da sind: Nachgrauen auf den Geweben und besonders schwierige Ueberführbarkeit in Sulfosäuren würde erhalten werden. So lange nämlich noch die zu vergleichende Farblösung vor der gelben Flamme einen vergleichsweise rötheren Ton zeigt als das Muster, so lange ist noch nicht alles Rosanilin bis zur bezüglichen Stufe phenylirt, sobald dies aber geschehen ist, schreitet die Reaktion, wenn nicht plötzlich die Masse abgekühlt wird, weiter vor und die chemische Thätigkeit richtet sich, wenn das nach den Verhältnissen erreichbare Maximum in der Blaubildung eintrat, gegen das beabsichtigte Produkt. Triphenylirtes Rosanilin wird selbst bei grossem Anilinüberschuss, wenn die Reaktionswärme von 180° andauernd erhalten bleibt, unter Bildung unbrauchbarer Produkte verändert. Hat man indessen das Auge an kleinen Versuchen im Laboratorium geübt und arbeitet später im Grossen immer mit gleichen Materialien, Apparaten u. s. w., so bedarf der Prozess nur der allgemeinen Ueberwachung.

Das Feuer unter dem Blaukessel wird sofort entfernt, wenn die letzte Probe den Zeitpunkt anzeigt, von welchem ab die Reaktion ohne Wärmezufuhr vollends zu geschehen hat. Nach Verlauf von etwa $1\frac{1}{2}$ St. wird die Masse etwa 150–160° warm sein und eine neue colorimetrische Prüfung, neben welcher man auch gleichzeitig eine Färbung auf Wolle ausführen kann, wird noch einen bedeutenden Fortschritt in der Bläuung zeigen. In der Zwischenzeit hat man auch die Menge des Anilindestillates ermittelt. Hat man z. B. 30 k gefunden, so ist diese und die bei der Phenylirung aufgebrauchte Anilinmenge vom angewendeten Quantum abzuziehen. Aus der Gleichung:

$$C_{20}H_{21}N_3O + 3C_6H_5 \cdot NH_2 = 3NH_3 + C_{20}H_{18}ON_3(C_6H_5)_3$$

berechnet sich das verbrauchte Anilin auf rund 22 k. Es sind also $30 + 22 = 52$ k Anilin nicht mehr im Kessel, sondern nur noch $250 - 52 = 198$ k. Diese und die neue Farbbase müssen behufs Abscheidung des Blaus in die Chlorhydrate übergeführt werden.

B. Darstellung des Blau mit Rosanilinacetat.

Geschichtliches.

Das französische Patent von Monnet und Dury[1]) vom 20. Mai 1862 schreibt vor: 1 Gewichtstheil Rosanilin mit 4 Gewichtstheilen Anilinacetat — das man durch Mischen von 3 Th. Anilin mit 1 Th. Essigsäure bereitet hat — während 30 Minuten auf den Kochpunkt des Anilins zu erwärmen. Wenige Tage später, im Juni, nahm Nicholson[2]) in England ein Patent, nach welchem das Blau durch $\frac{5}{4}$stündiges Erhitzen

[1]) Franz. Pat. Nr. 54,073 v. 20. Mai 1862.

[2]) La Fuchsine. B. 1. S. 59.

einer Mischung von 1 Th. Rosanilin, 0,25 Th. Eisessig und 3 Th. Anilin bei 150—180° dargestellt wird. Am 3. Juli desselben Jahres erhielt Gilbee[1]) ein Patent auf Blau ertheilt. Er beschreibt dessen Erzeugung wie folgt: 5 Th. Anilin, 1 Th. 20%ige Essigsäure und 1 Th. Rosanilin werden gemischt und bis zur Entwicklung des Farbstoffs im Kochen erhalten. Price[2]) führt in seinem am 10. Dezember 1862 gelösten Patente an, man solle 3 Th. Anilin als Acetat mit 1 Th. Fuchsin auf 150—190° erhitzen.

Nach den Mittheilungen von Hofmann, Girard und de Laire[3]) erwärmt man 10 Th. Anilin und 5 Th. Rosanilinacetat auf 190° während 2 St. und unterbricht die Operation, sobald eine in Essigsäure-Alkohol gelöste Probe beim Auftragen auf Porcellan rein blau erscheint. Später empfehlen die beiden letztgenannten Herren[4]) die Verschmelzung von 1 Th. Rosanilinacetat mit 3 Th. Anilin bei 170°. Das am 14. Januar 1863 für England patentirte Verfahren J. A. Schlumberger's[5]) unterscheidet sich von den schon erwähnten dadurch, dass Natriumacetat statt Essigsäure und an Stelle des Rosanilins das Fuchsin verwendet wird. Man bekommt das Blau, indem man 1 Th. Fuchsin, 3 Th. Anilin und 1,5 Th. Essigsäure mischt, die Essigsäure mit Natron oder Soda ins neutrale Acetat umwandelt und sodann die aus Fuchsin, Anilin und Natriumacetat bestehende Mischung so lange auf 180—210° erwärmt, bis die gewünschte Blaunuance da ist. Passavant[6]) setzt der Fuchsin-Anilin-Mischung gleich das fertige Natriumacetat zu und erzeugt das Blau durch Verkochen von 4 Th. Fuchsin mit 8 Th. Anilin und 2 Th. essigsaurem Natron bei 200°. Nach J. Levinstein[7]) werden 3 Th. Anilin mit 1 Th. Fuchsin so lange auf 180° erhitzt, bis das Roth in Violett umgewandelt ist. Alsdann fügt man 0,5 Th. essigsaures Kali zu und steigert die Temperatur auf 190°. Nach etwa 1½ St. ist alles Fuchsin in Blau übergeführt. Man erwärmt noch einige Minuten, bis die Probe auf Porcellan ein grünblaues Produkt anzeigt. M. Reimann[8]) erhitzt ein Gemenge von 50 Th. Fuchsin, 150 Th. Anilin und 50 Th. essigsaurem Natron auf 170—180°.

Ueber die fabrikmässige Darstellung des Rothstichblaus hat C. E.[9]) berichtet.

Schmelze.

Nach C. E. stellt man die Rothblauschmelze in ähnlicher Weise dar wie die Grünblauschmelze.

Die Nuancen und Abstufungen, welche der Markt verlangt, direkt in der Schmelze zu erzeugen, ist nur bei Bedarf einer Specialität anzurathen. Man erhält die gewünschten Varietäten besser und leichter durch Mischen fertiger Farbstoffe.

Folgende Ansätze:

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. B. 168. S. 141.
[2]) Dingl. polyt. Journ. B. 170. S. 219.
[3]) Rapports du Jury international de l'exposition de Paris 1867. B. 7. S. 255.
[4]) Traité des dérivés de la Houille p. Girard et de Laire. 1873. S. 582.
[5]) Dingl. polyt. Journ. B. 172. S. 307.
[6]) Polyt. Centralbl. 1864. S. 971.
[7]) Dingl. polyt. Journ. B. 175. S. 481.
[8]) Technologie des Anilins v. M. Reimann. 1866. S. 109.
[9]) Dingl. polyt. Journ. B. 236. S. 242.

Fuchsin Th.	Natriumacetat Th.	Anilin Th.	vom Siedepunkt °C.
1	0,25	5	180—183
1	0,25	3	180—185
1	0,25	5	180—210

liefern unter Einhaltung der oben mitgetheilten Vorsichtsmassregeln gut zu verarbeitende Spritblau, sog. „Fuchsin"- oder „Rothblau". Die aus diesen Ansätzen hervorgehenden Präparate unterscheiden sich durch zunehmend rothen Ton der Färbung.

II. Die Reinigung der Schmelzen.

Die Verwendung von Mauvanilin-, Chrysanilin- und Arsensäure-haltigem Fuchsin bezw. Rosanilin, die Ausführung der Blauschmelze mit ungenügenden Mengen Anilin, dessen Mangelhaftigkeit in der Qualität, die unsichere Führung der Schmelze selbst, ohne eine genaue Methode der Fixirung des Endpunktes der Phenylirung, der entweder nicht erreicht oder aber auf Kosten der Schönheit des Produktes überschritten wurde, waren in den Anfängen der Blaufabrikation die Hauptquellen der das Blau verunreinigenden Farbsubstanzen. Die Abtrennung des aus Triphenylrosanilin eventuell auch Diphenylrosanilin bestehenden Antheils aus dem Reaktionsgemische bildete wegen der nahezu gleichen Eigenschaften aller Schmelzbestandtheile die schwierige Aufgabe, welcher die verschiedenartigsten Reinigungsmethoden zu genügen suchten, die aber erst dann in befriedigender Weise gelöst wurde, als die Verhinderung resp. Einschränkung der Bildung der mit dem Blau gleich geeigenschafteten Verunreinigungen durch Anwendung reiner Ausgangsprodukte und durch sorgfältige Ueberwachung des Schmelzprozesses gelungen und im wesentlichen nur unangegriffenes Ausgangsmaterial und Blau zu trennen waren, deren Differenz in den Eigenschaften die Trennung in Form der salzsauren Salze, welche beim Vermischen der Schmelze mit Salzsäure erhalten werden, leicht machte. Bei dieser Operation scheidet sich nämlich der grösste Theil des Blau aus und nur wenig vom letzteren nebst der ganzen Menge der verunreinigenden Begleiter bleiben in der warmen salzsauren Anilinlösung, welche, vom Rückstand getrennt, ein Blau zurücklässt, dem durch Waschen mit Wasser vollends alle Verunreinigungen entzogen werden können. Nur für besondere Zwecke nimmt man mit dem so erhaltbaren Spritblau eine weitere Reinigung vor, die aber bei richtiger Verschmelzung reiner Ausgangsmaterialien überflüssig ist, z. B. Kochen des Spritblaus mit Schwefelsäure von 1,3—1,4 spez. Gew., Lösen in Anilin und Fällen mit Salzsäure, Lösen in Alkohol und Fällen mit Ammoniak behufs Gewinnung der reinen Blaubase u. s. w.

Geschichtliches.

Die älteste Methode der Reinigung, welche nur die Entfernung der allergröbsten Beimengungen erlaubt, aber das Blau direkt erhalten lässt, ist von Girard und de Laire[1]), W. A. Gilbee[2]), H. Price[3]), A. Schlumberger[4]), Monnet und

[1]) Dingl. polyt. Journ. B. 162. S. 297; franz. Pat. Nr. 48,033 v. 2. Jan. 1861.
[2]) Dingl. polyt. Journ. B. 168. S. 141.
[3]) Dingl. polyt. Journ. B. 170. S. 219.
[4]) Dingl. polyt. Journ. B. 172. S. 307.

Dury[1]) kurz angedeutet und von Girard und de Laire[2]) genauer beschrieben worden. Danach kocht man die Blauschmelze mit dünner Salz- oder Schwefelsäure, behufs Entzug von Anilin, Fuchsin und Violett, wäscht den bronceglänzenden Rückstand mit Wasser und bekommt so nach dem Trocknen das früher als „Bleu de Lyon“, „Bleu direct“ bezeichnete Handelsprodukt, das aber ein durch braune Farbsubstanzen verunreinigtes roth oder grünstichig blaufärbendes Präparat darstellte. Nach Girard und de Laire's Angaben wird beispielsweise die (aus 2 k Rosanilin, 3 k Anilin und 0,27 k Benzoesäure bei 180° durch ca. 2stündiges Kochen) dargestellte Reaktionsmasse in 10 k concentrirte Salzsäure eingerührt, filtrirt, gepresst und der Presskuchen mit viel salzsaurem Wasser so lange ausgekocht, bis das Blau pulverig geworden. Dann wird filtrirt und getrocknet.

Diese nur die Entfernung der allergröbsten Beimengungen gestattende Reinigungsweise konnte wohl den anfänglichen bescheidenen Ansprüchen der Färber genügen, sie wurde aber, als sich deren Bedürfnisse steigerten, verlassen und durch eine Methode ersetzt, welche einen höheren Grad von Reinheit zu erzielen erlaubte. Nach diesen späteren Verfahren, welche Nicholson[3]), Passavant[4]), Levinstein[5]), Hofmann, de Laire und Girard[6]) und in ausführlicher Weise die beiden letztgenannten Techniker[6]) geschildert haben, löst man das Rohblau in Holz- oder Weingeist und fällt aus der alkoholischen Lösung den Farbstoff durch eine Säure, am besten Salzsäure, die man in dünnem Strahle in die Schmelze einrührt. In Lösung bleiben dann Anilin, ein Theil der röthlich- und braunfärbenden Materien, während ein verhältnissmässig reines Blau zu Boden fällt. Dasselbe wird auf einem Filter gesammelt und mit salzsäurehaltigem kochendem Wasser mehrere Male ausgewaschen. wodurch noch ein weiterer Antheil bräunlicher Stoffe, sowie Reste von Anilin entzogen werden. Die Wirksamkeit der Methode beruht auf der Abscheidung des Blau in feinst vertheiltem Zustande und in der Fähigkeit weingeistiger Anilinsalzflüssigkeiten für die Aufnahme der Begleiter. Die Bezeichnungen, welche die so veredelten Produkte früher führten, sind „Bleu purifié“, „Reinblau“ u. s. w. Nach dem von Girard und de Laire für die Reinblaubereitung mitgetheilten Verfahren wird die (aus 2 k Rosanilin, 0,5 k Anilin und 0,27 k Benzoesäure erzeugte) Schmelze zunächst auf 50° abgekühlt, mit 7—8 k starkem Weingeist bis zur Homogenität verrührt und die Mischung auf den Siedepunkt des Alkohols erwärmt. Dann lässt man den Inhalt des Kessels erkalten und versetzt die spirituos-anilinische Blaulösung mit 10—12 k concentrirter Salzsäure. Dabei erhitzt sich die Masse wegen der Salzbildung sehr stark und es scheidet sich mehr oder weniger Farbsubstanz aus. Um nun stets gleichartiges Produkt zu erhalten, filtrirt man die Fällung zweckmässig bei einer in allen Fällen gleich hohen Temperatur, am besten bei 45°. Dann presst man rasch, wäscht die Kuchen mit viel Wasser, filtrirt wieder und trocknet das Reinblau.

Diese gute aber doch kostspielige Reinigungsweise hat man dadurch öconomischer gestaltet, dass man die Alkoholverwendung einschränkte und den Weingeist erst theilweise, endlich ganz durch das unflüchtige Anilin ersetzte. In Ausübung dieser Methode mischte man die noch warme Blauschmelze mit dem Anilin-Alkohol oder mit

---

[1]) Traité des dérivés de la Houille p. Girard et de Laire. 1873. S. 583.
[2]) La Fuchsine. B. 1. S. 59.
[3]) Polyt. Centralbl. 1864. S. 971.
[4]) Dingl. polyt. Journ. B. 175. S. 481.
[5]) Rapports du Jury international de l'exposition de Paris 1867. B. 7. S. 256.
[6]) Traité des dérivés de la Houille p. Girard et de Laire. 1873. S. 584.

dem Alkaloid allein und schied die Farbe mit Salzsäure unter beständigem Umrühren aus. Der Erhalt des Reinblaus gelang so mit gutem Resultate, da durch das salzsaure Anilin dem Blau der grösste Theil der vergesellschafteten Stoffe entzogen wurde.

Zur Darstellung ganz feiner, des Violettstiches freier Blaumarken, die selbst bei künstlicher Belichtung eine frische blaue Tönung beibehielten, war eine Methode gebräuchlich, welche Hofmann, de Laire und Girard[1]) veröffentlicht haben. Danach gewinnt man die als „Lichtblau“, „Nachtblau“, „Bleu lumière“ bezeichneten Handelsprodukte anfangs der sechziger Jahre aus feinpulverigem Reinblau. Dieses wird erst mit warmem Alkohol gewaschen, der feinmehlige Rückstand in kochendem Weingeist gelöst und das Filtrat mit Ammoniak oder alkoholischer Natronlösung ausgefällt. Nach dem Erkalten sammelt man die fein vertheilte Blaubase auf einem Filter, wäscht ein oder zwei Mal mit kochendem Wasser aus und behandelt die Base mit genau so viel Säure als zur Salzbildung nöthig ist. In der Folge fällte man das Blau aus der Spirituslösnng nicht mehr aus, gab dazu vielmehr nur so viel Natron, als gerade zur Abstumpfung der an die Base gebundenen Säure genügt. Ausfallende Unreinigkeiten konnten durch Filtration getrennt werden und aus der lauteren Farbbasenlösung fiel der reine Farbstoff bei Salzsäurezusatz aus. Girard und de Laire[2]) berichten über diese Reinigungsweise Folgendes:

In einem mit Rührer und Rückflusskühler versehenen Apparate löst man 1 k trockenes Blau in 36 k hochgrädigem Weingeist. Nach Vollendung dieser Operation, welche etwa 2 St. dauert, versetzt man mit 2 k einer 20 %igen alkoholischen Natronlösung. Man lässt absitzen und filtrirt. Zum lauteren, noch warmen alkoholisch-alkalischen Filtrate giesst man 280 g concentrirte Salzsäure unter Umrühren ein und lässt 2 Tag abruhen. Dann zieht man die Flüssigkeit vom Rückstand ab, lässt diesen auf einem Filter sich entflüssigen, presst und erhält so das Blau als krystallinisches Pulver. Mehrmalige Wiederholung der Operation führt zum Erhalte des Farbstoffs in vollkommen reinem Zustande. Wie ersichtlich, ist diese sehr befriedigende Resultate gebende Reinigungsarbeit sehr einfach, erfordert aber wegen der geringen Löslichkeit des Blau in Spiritus zu grosse Mengen dieses Vehikels. Ausserdem eignet sich das Verfahren wegen der verhältnissmässig geringen Menge „Lichtblau“, die man in dieser Weise gewinnen kann, nicht für die Fabrikation in grossem Styl. Man suchte deshalb bald das Verfahren durch Einschränkung des Alkoholgebrauchs leistungsfähiger zu machen und ersetzte den Weingeist zum Theil durch Anilin. Girard und de Laire[3]) theilen uns über die Ausführung dieser modificirten Arbeitsweise Folgendes mit:

1 k Reinblaumehl wird in einer Mischung von 1 k Alkohol und 2 k Anilin bei Wasserbadtemperatur aufgelöst und die Lösung mit 25 k kochendem Alkohol verdünnt. Dann versetzt man die alkoholisch-anilinische Blaulösung mit Natron, filtrirt und fällt aus der reinen Farbflüssigkeit das Blau mit Salzsäure aus. Nach 48stündigem Absitzen wird decantirt und der filtrirte Rückstand gepresst. Das erhaltene Blau wird, nach dem Auswaschen mit schwach salzsaurem Wasser, getrocknet.

Nachdem man viele Jahre hindurch stets zuerst das sog. „Reinblau“ und aus diesem durch einen besonderen Reinigungsprozess das „Lichtblau“ in seinen der Tönung des Produktes entsprechenden Marken B—4 B dargestellt hat, gelang es anfangs der siebenziger Jahre, den Anilinschmelzprozess so auszubilden, dass die besondere

[1]) Rapports du Jury international de l'exposition de Paris 1867. B. 7. S. 257.
[2]) Traité des dérivés de la Houille p. Girard et de Laire. 1873. S. 584.
[3]) Traité des dérivés de la Houille p. Girard et de Laire. 1873. S. 584.

Reinigung des Blaus behufs Gewinnung von Lichtblau wegfallen konnte und letzteres direkt aus der mit reinem Ausgangsmaterial und grossem Anilinüberschuss bereiteten Schmelze durch Salzsäure in reinstem Zustande erhalten werden konnte. Die Führung des Schmelzprozesses an der Hand einer geeigneten colorimetrischen Probe erlaubt heute mittels einer passenden Schmelzapparatur den Unterbruch der Operation in dem der Qualität und Quantität günstigsten Momente und somit die Einschränkung der Bildung der missfarbigen Blaubegleiter aufs Minimum. Man verdankt C. E.[1]) die erschöpfende Darstellung der Blauschmelze-Reinigung, wie solche noch heute in den Blauwerken in Ausübung ist.

A. Reinigung der Grünblauschmelze.

Die Abscheidung des Blau aus der warmen Blauschmelze geschieht mit Salzsäure von 32 % Gehalt. Da nur ein mässiger Ueberschuss an letzterer erwünscht ist, so berechnet man die für beide Basen erforderlichen Mengen. Das Aequivalent einer Säure von bezeichnetem Gehalte ist etwa 114. Man braucht also:

[93 : 114 = 198 :] **242,7** für Anilinsaturation und [319 : 114 = 25 :] **8,9** k

für Blauabsättigung. Im Ganzen 251,6 k. Man nimmt rund 260 k, also ca. 10 k mehr. Beim Eingiessen der noch warmen, anilinischen Blaulösung in die Salzsäure fällt das Blau zum allergrössten Theile feinpulverig aus.

Zur Verarbeitung der Schmelze dienen wesentlich zwei Gefässe. Ein Bottich zum Ausfällen des Farbstoffs, ein Filter zur Trennung von Blau und Mutterlauge.

Der Fällbottich ist ausgebleit. Er ist mit gut arbeitendem Rührwerk versehen, eine Bleischlange, welche am Boden des Gefässes aufliegt, gestattet das Warmhalten der zu filtrirenden Massen. Unterhalb des Bottichs steht ein dem Heisswassertrichter der Laboratorien entsprechender Apparat. Dieser grosse, oben beckenartig erweiterte Bleitrichter besitzt einen durchlöcherten Boden, welcher so eingesetzt ist, dass der obere Theil des Trichters von warmem Wasser umspült wird. In den Trichter wird ein starkes Wolltuch eingelegt und am oberen Rande mit einem Ring befestigt. Auf dieses Filter bringt man die zu trennenden Massen, eine mit dem Apparat in Verbindung stehende Saugpumpe befördert die Abtrennung der Mutterlaugen, welche sich im Saugfass ansammeln.

Das auf dem Filter verbleibende Blau bildet, wenn die Fällung sorgfältig ausgeführt wurde, einen äusserst feinen Schlamm, der noch bis zum eigenen Gewicht an Mutterlauge enthalten dürfte. Letztere wird durch Pressen entfernt. Den so zu gewinnenden Presskuchen verrührt man im Fällbottich mit dem gleichen Gewichte Salzsäure, digerirt eine Zeit lang, verdünnt mit Wasser, filtrirt wieder und wäscht schliesslich so lange mit Wasser nach, bis von Salzsäure und Anilin nichts mehr im Filtrate nachzuweisen ist. Die feuchte Masse wird dann auf Trockenblechen vertheilt und bei 60° getrocknet. Entfeuchtet stellt das Präparat ein stäubendes, grünliches Mehl dar. Der pulverförmige Zustand ist eine gewisse Garantie für die Reinheit des Produktes. Er ist aber auch für die spätere Verarbeitung so wesentlich, dass man auf die Fällung, welche ja diesen Zustand bedingt, die grösste Sorgfalt verwenden muss.

Der Transport der anilinischen Blaulösung nach dem Fällbottich geschieht durch eine ziemlich eng zu wählende Röhre, unter Mithülfe der comprimirten Luft. Ein an der Mündung des Abdrückrohrs, welches über die Fällbütte führt, angebrachter

[1]) l. c.

Hahn erlaubt die Regulirung des Schmelzflusses in die fällende Salzsäure, das Rührwerk sorgt für rapiden Ausgleich von Unebenheiten in der Mischung.

Das feinpulverige Blau wird selbstverständlich nur dann erhalten werden können, wenn sich dasselbe in so stark überschüssiger Anilinlösung befindet, wie in dem besprochenen Falle, wo das Verhältniss etwa 1 : 7 ist. In allen anderen Fällen und bei der Bereitung des Rothblau, wo man die Schmelzen mit weniger Anilin ausführt, wird man mehr brocklige bezw. auch klumpige Fällungen erhalten, die selbst durch wiederholtes Auskochen mit Salzsäure und durch Mahlen in getrocknetem Zustande nicht in die wünschenswerthe lockerpulverige Gestalt gebracht werden können. Will man gleichwohl das Blau in fein vertheiltem Zustande gewinnen, so ist folgende Fällungsmethode unumgänglich.

Man lässt die auf 50° abgekühlte Schmelze in das gleiche Gewicht 95 % Alkohol einlaufen, fällt dann mit Salzsäure, filtrirt mit dem Saugfilter nach vorherigem Erkalten und wäscht mit Alkohol und Salzsäure, endlich mit Wasser nach. Man bekommt zwar so ein Blau, welches dem obigen in keiner Weise nachsteht, aber man hat Verlust an Feinblau, welches mit in die alkoholische Lösung geht, dann auch einen Verlust an Alkohol.

Reinigt man die Schmelze ohne Zumischen von Alkohol, so bekommt man bei guter Arbeit eine Ausbeute von 40—43, statt der theoretischen von 44,3 k an „Feinblau“. Daneben fallen noch 2—4 k „Rückstandsblau“ von blauschiefrigem Aussehen und geringer Qualität ab.

Die Aufarbeitung der wässerigen Mutterlaugen geschieht wie folgt:

Die vereinigten Filtrate und Waschwässer, welche ca. 800 l betragen, scheiden beim Erkalten noch etwas Blau und Benzoesäure aus. Man transportirt die Flüssigkeit nach geschehener Trennung vom Absatze in einen liegenden Destillirkessel, der durch direkte Feuerung heizbar ist. Die in den Destillator führende offene Dampfleitung gestattet das Kochen und das Einblasen von Dampf. Bevor man die salzsaure Anilinlösung in den Kessel geleitet hat, wurde in denselben so viel Kalkmilch geschöpft als nöthig ist, um die gesammte Salzsäure zu sättigen und alles Anilin in Freiheit zu setzen. Die Salzsäuremenge, welche in die Operation gegangen ist, ist bekannt, zum Fällen wurden k 260, zum Nachwaschen seien z. B. k 100 gebraucht worden. k 360 erfordern k 95 Kalk von 85 % CaO. Man nimmt statt dessen k 100, die man mit Wasser ablöscht, zur Milch verdünnt und durch ein Sieb in den Kessel schöpft. Nach dem Neutralisiren bezw. Ueberkalken der Mutterlaugen bringt man die Masse zum Kochen, dann lässt man Dampf eintreten und destillirt so alles Anilin in 7—8 St. ab. Die gesammten Destillate kommen in einen grossen eisernen Scheidetrichter und werden dort mit so viel Kochsalz versetzt, dass etwa eine 15 %ige Salz-Lösung entsteht. Das Anilin sammelt sich dann als hellgelbes Oel an und wird am folgenden Tag von der Salzbrühe abgezogen.

Ueber die Ausbeuten an Blau gibt C. E. nachstehende Zahlen:

Rosanilin	Anilin	Benzoesäure	Zeitangabe			Salzsäure I	Salzsäure II	Alkohol v. 95% zum Fällen	Alkohol v. 85% zum Waschen	Ausbeuten		Retouranilin	Gesammtdestillat Anilin und Wasser	Kalk	Anilindestillat	Gesammtanilin
			Anfang	180°	Feuer entfernt					rein	Rückstandsblau					
k	k	k				k	k	k	k	k	k	k	k	k	k	k
25	250	3	6.30	10.30	12.45	260	100	—	—	40	2	30	—	—	—	—
25	250	3	6.30	10.30	12.45	260	—	250	300	40	2	30	51	70	190	220

B. Reinigung der Rothblauschmelze.

Bei der Fällung der mit Fuchsin und wenig Anilin bereiteten Blauschmelze wird man in der Regel jene feine Vertheilung des Blaus nicht erzielen können, trotzdem sind die „Fuchsinblau“ verhältnissmässig leicht in Sulfosäuren überführbar und besitzen dieselben einen reinen feurigen Ton, sei es weil die rothe Nuance etwaige Schäden mehr verhüllt, oder weil missfarbige Produkte sich nicht in dem Maasse bilden wie beim Grünstichblau-Verfahren, selbst dann noch, wenn sie offenbar nicht so sorgfältig gereinigt wurden.

Folgende Tabelle gibt nach C. E. ein zusammenfassendes Bild derjenigen Zahlen, welche im Betriebe bei Herstellung von „Rothstichblau“ zu berücksichtigen sind:

Fuchsin	Anilin	Siedepunkt der Anilinsorte	Natrium-acetat	Zeitangabe in Stunden			Salzsäure	Ausbeute	Rückstands-blau	Anilin-vorlauf	Gesammt-destillat Anilin und Wasser	Kalk	Anilin-destillat	Gesammt-retouranilin
				Anfang	180°	Feuer enternt								
k	k	C.	k				k	k	k	k	k	k	k	k
25	125	180—185°	6,26	6.30	10.00	12.00	130	38	2	13	27	35	87	100,0
25	75	180—185°	6,25	6.30	9.45	11.30	75	37	1,5	7	12	20	44,5	51,5
25	—	—	—	6.30	9.30	11.20	80	38	—	5	11,5	22	45	50,0

Die wasserlöslichen Abkömmlinge des Triphenylrosanilins.

Die Verwendung des Triphenylrosanilins zu Färbereizwecken ist wegen der Schwerlöslichkeit seiner Salze in Wasser so lange unbequem und beschränkt geblieben, bis seine Ueberführung in den wasserlöslichen Zustand geglückt war. Dieses Wasserlöslichmachen ist durch Einführung von salzbildenden Gruppen und zwar nach Nicholson durch Einführung der Sulfogruppe, nach Dahl durch Einführung der Amidogruppe möglich geworden. Nur die Nicholson'sche Methode, nach welcher man das Blau der Einwirkung der Schwefelsäure aussetzt, hat Bedeutung erlangt, während die Methode von Dahl, nach welcher das Blau aus Paraphenylendiamin und Rosanilin gemäss folgender Gleichung in amidirtem Zustande hervorgeht:

$$C\begin{cases} -C_6H_3<^{CH_3}_{NH_2} \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -OH \end{cases} + 3NH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2 = 3NH_3 + C\begin{cases} -C_6H_3<^{CH_3}_{N<^{H}_{C_6H_4\cdot NH_2}} \\ -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_4\cdot NH_2} \\ -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_4\cdot NH_2} \\ -OH \end{cases}$$

bis zur Stunde keinerlei Wichtigkeit erlangt hat. Immerhin hat der letztgenannte Prozess wenigstens versuchsweise zur Fabrikation eines wasserlöslichen Anilinblau, das ein Substitut für Methylenblau darstellen sollte, gedient und soll deshalb hier beschrieben werden.

Triamidotriphenyl-Rosanilin.

Das Triamidotriphenyl-Rosanilin wurde von Dahl[1]) bezw. dessen Chemikern im Jahre 1886 dargestellt.

Nach der Patentbeschreibung kann das Blau wie folgt bereitet werden:

50 k Rosanilin werden mit 50 k festem p-Phenylendiamin und 3 k Benzoesäure in einem mit Destillirvorrichtung versehenen Kessel zusammengeschmolzen und unter fortwährendem Rühren 3 St. auf 180° erhitzt.

Hierauf jagt man kurze Zeit Wasserdampf durch die Reaktionsmasse, wäscht das zurückbleibende kupferglänzende Harz mit heissem Wasser und löst die Farbbase in Wasser und der genau zur Salzbildung nöthigen Menge Salzsäure auf.

Durch Abfiltriren von Schmutz, Aussalzen des klaren Absuds, Umlösen, Pressen und Trocknen des Farbstoffs erhält man das Präparat rein.

Sulfosäuren des Triphenylrosanilins.

Der Anwendung des Anilinblaus steht, wie schon erwähnt, hauptsächlich seine Unlöslichkeit in Wasser im Wege. Man hat deshalb schon frühe, der Aehnlichkeit halber, die zwischen Triphenylrosanilin und Indigblau existirt, versucht, dieses in analoger Weise mit Schwefelsäure löslich zu machen wie jenen. Nicholson[2]) glückte es in der That im Jahre 1862, ein wasserlösliches Anilinblau, das fortan als „Nicholson's blue" bezeichnet wurde, zu bekommen. Laut dem französischen Patente vom 10. Juli 1862 erzeugte der Erfinder das Wasserblau durch Erhitzen von 1 Th. Anilinblau mit 4 Th. englischer Schwefelsäure von 1,845 V. G. auf 150°.

Das Verfahren, das Nicholson gab, liess indessen sehr viel zu wünschen übrig, jedoch der Gedanke, einem der Indigschwefelsäure ähnlich geeigenschafteten Produkte auf der Spur zu sein, incitirte alle Farbentechniker zur Ausarbeitung des Verfahrens. Die Versuche scheiterten aber zumeist an der schwierigen Umwandlungsfähigkeit des damals zur Verfügung stehenden Spritblaus. Dasselbe bestand nicht allein aus einem Gemenge von zwei- und dreifach phenylirten Rosanilinen, sondern enthielt auch stets, da es mit toluidinhaltigem Anilin bereitet wurde, Tolylrosanilin beigemengt. Die dem symetrischen Triphenylrosanilin beigemengten Stoffe und unter diesen vornehmlich die mit einer primären Amidogruppe behafteten waren es, welche die völlige Sulfurirung des Farbstoffgemisches ausschlossen resp. dieselbe erst bei Temperaturen gestatteten, bei denen ein Theil von wasserlöslich gewordenem Blau zerstört wird, ein anderer dagegen erst wasserlöslich zu werden beginnt. Günstigere Resultate wurden erhalten, als man — wie Monnet und Dury[3]) es machten, die englische Schwefelsäure durch Nordhäuser Vitriolöl zu ersetzen begann. Aber auch dem mit rauchender Säure bereiteten Blau hafteten noch viele Mängel an. Durch Anwendung der Nordhäuser Schwefelsäure[4]) wurde zwar die Ausbeute und auch die Qualität des Farbstoffs verbessert, ein wirklich gutes Präparat liess sich aber unter den gegebenen Verhältnissen nicht erzielen. So dargestelltes „Wasserblau" hatte den Nachtheil der Seide und Wolle Färbungen zu ertheilen, die stets etwas Streifiges und Mattes an sich hatten, dazu noch der Einwirkung des Lichts und der Alkalien weit

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 36,900 v. 11. März 1886.

[2]) La Fuchsine. B. 1. S. 37.

[3]) La Fuchsine. B. 1. S. 62 und franz. Zusatzpat. v. 7. Aug. 1862.

[4]) Die Entwicklung der Anilinindustrie von M. Vogel. 1866. S. 71.

weniger Widerstand entgegensetzten wie die mit Spritblau hervorgebrachten Nuancen. Darum wurde das wasserlösliche Blau von den meisten Färbern zurückgewiesen, während wieder andere doch in seiner Anwendung öconomische Vortheile fanden und die Eigenschaft der Färbung beim Frottiren nicht „abzurussen" hochzuschätzen wussten.

Man wollte daher auch den Farbstoff nicht entbehren und da doch dann und wann der Erhalt eines guten Wasserblaus [1]) gelang, so setzte man die Versuche in der Hoffnung fort, schliesslich noch die Bedingungen zu finden, unter denen ein gutes Blau zu Stande kommt. Da in der Folge mit der Vervollkommnung der Qualität des Spritblaus, dessen Sulfurirungsfähigkeit proportional zunahm, so erkannte man bald in der schlechten Qualität desselben die Ursache der Widerstandsfähigkeit gegen Schwefelsäure. Mit dieser Erkenntniss war auch die Fabrikation des wasserlöslichen Präparates in ein neues Stadium eingetreten und da die Verbesserungen im Anilin- und Fuchsinbetriebe die andauernde Verarbeitung reinen Anilins und Rosanilins nach inzwischen entdeckten Phenylirungs- und Reinigungsweisen gestatteten und den Erhalt von reinem leicht sulfurirbarem Blau erlaubten, so gelang auch bald nachher die fabrikatorische Bereitung eines allen Ansprüchen genügenden Wasserblaus, das man in Zukunft in zwei Marken fabriciren lernte, von denen die eine viel di- und wenig tri-, die andere viel tri- und tetra- und weniger disulfurirtes Produkt enthält.

Als man später auch das niedrigst sulfurirte Glied der Reihe darzustellen versuchte, entdeckte man die Monosulfosäure, mit der man jedoch anfangs, wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser, nicht viel anfangen konnte. Nachdem jedoch die Beobachtung gemacht worden war, dass diese Substanz in Form des in Wasser leicht löslichen Natronsalzes auf Wolle aufzieht und die so präparirte Wolle beim Eingehen in ein saures Bad prachtvoll blau gefärbt wird, so wurde auch das in Folge dieser eigenthümlichen Ausfärbemethode „Alkaliblau" benannte Präparat fabricirt und im Handel eingeführt. Da Rosanilin nur sehr schwer, Monophenylrosanilin etwas leichter, Diphenylrosanilin erheblich leichter und symetrisches Triphenylrosanilin sehr leicht sulfurirt werden kann, so sucht man die Ursache der stufenweise sich steigernden Sulfurirungsfähigkeit unwillkürlich im Verschwinden der primären Amidogruppen.

Ein gewisser Gehalt von Diphenylrosanilin dürfte daher der Grund der schwierigen Sulfurirbarkeit mancher Blau sein, wenn man nicht die Erklärung dieser Thatsache theilweise darin suchen will, dass bei der Phenylirung von Rosanilin zwei isomere Trisubstitutionsprodukte des Rosanilins entstehen, von welchen das eine nur secundär substituirte Amidgruppen, das andere dagegen eine tertiär, eine secundär und eine primär constituirte enthält und wegen dieser Konstitutionsdifferenz ersteres leicht, letzteres aber schwierig sulfurirbar ist. Dann wäre die geringere oder grössere Härte eines Blaus durch das Vorherrschen der einen oder anderen der beiden folgenden oder ähnlich gebauter Karbinole bedingt:

$$C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_3<^{CH_3}_{NH_2} \\ -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_5} \\ -C_6H_4\cdot N<^{C_6H_5}_{C_6H_5} \\ -OH \end{array}\right. \quad \text{und} \quad C\left\{\begin{array}{l} -C_6H_3<^{CH_3}_{N<^{H}_{C_6H_5}} \\ -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_5} \\ -C_6H_4\cdot N<^{H}_{C_6H_5} \\ -OH \end{array}\right.$$

[1]) Vergl. Lachmann u. Bräuninger, Dingl. polyt. Journ. B. 176. S. 323.

Triphenylrosanilin-Monosulfosäure.

(Alkaliblau.)

Die Darstellung der Alkaliblausulfosäure geschieht durch Sulfurirung des Triphenylrosanilins mittels gewöhnlicher oder durch ein Gemisch von gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure. Unter Entweichen von Salzsäure entsteht beim Eintragen des Triphenylrosanilinchlorhydrats zunächst das schwefelsaure Salz, das sich in der concentrirten Säure auflöst und bei mässigem Erwärmen in die Triphenylrosanilinmonosulfosäure übergeht:

$$C \left\{ \begin{array}{l} - C_6H_3 < \begin{array}{l} CH_3 \\ N < \begin{array}{l} H \\ C_6H_5 \end{array} \end{array} \\ - C_6H_4 \cdot N < \begin{array}{l} H \\ C_6H_5 \end{array} \\ - C_6H_4 \cdot N < \begin{array}{l} H \\ C_6H_5 \end{array} \\ - \text{———} \wedge O \cdot SO_2 \cdot OH \end{array} \right. = H_2O + C \left\{ \begin{array}{l} - C_6H_3 < \begin{array}{l} CH_3 \\ N < \begin{array}{l} H \\ C_6H_5 \end{array} \end{array} \\ - C_6H_4 \cdot N < \begin{array}{l} H \\ C_6H_5 \end{array} \\ - C_6H_4 \cdot N \begin{array}{l} \diagup C_6H_4 \\ - H \quad | \end{array} \\ - \text{———} / \diagdown O \cdot SO_2 \end{array} \right.$$

Geschichtliches.

Die Aufnahme der Fabrikation des Alkaliblaus scheint um das Jahr 1870 herum erfolgt zu sein. Die ersten Mittheilungen über die fabrikatorische Bereitung des Farbstoffs sind Girard und de Laire[1]) zu verdanken. Nach denselben bekommt man das Blau, indem man 1 k Spritblau mit 2 k 66grädiger Schwefelsäure in der Kälte vermengt und das Ganze stehen lässt, bis das transformirte Produkt entstanden ist und sich eine Probe in Alkali zu lösen beginnt. Dann fällt man die Mischung mit viel Wasser, filtrirt, wäscht den Rückstand, presst und trocknet.

Aehnliche Angaben über die Fabrikation macht auch A. Wurtz[2]). Danach bereitet man das Blau ganz in der eben angegebenen Weise, digerirt aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern bei 40°. Der gewaschene und gepresste Filterrückstand wird nach Wurtz in Wasser aufgeschlämmt, mit Natronlauge neutralisirt und das Filtrat zum Brei eingedampft, den man in der Trockenstube ganz entfeuchtet.

In ähnlicher Weise aber unter Anwendung von mehr Schwefelsäure und unter Berücksichtigung anderer günstiger Momente wird das „Alkaliblau“ auch jetzt noch erzeugt und gewonnen. Die ausführliche Beschreibung der noch heute giltigen Arbeitsweise gab C. E.[3]) im Jahre 1878.

Fabrikation.

Die Fabrikation des Alkaliblaus umfasst folgende Operationen: die Sulfurirung, die Trennung des Blaus vom Schwefelsäureüberschuss, das Löslichmachen und das Fertigstellen des Blaus.

---

[1]) Traité des dérivés de la Houille. 1873. S. 590.
[2]) Progrès de l'industrie des matières colorantes p. Wurtz. 1876. S. 72 u. 74.
[3]) Dingl. polyt. Journ. B. 230. S. 342.

I. Die Sulfurirung.

Da die Monosulfurirung der im Spritblau vorhandenen Karbinole schwieriger ist als die Polysulfurirung, so ist man bei Bereitung der Alkaliblau genöthigt, je nach der Art des Spritblaus, welches in Arbeit genommen, gewisse Modificationen in den Gewichtsverhältnissen, der Temperatur und der Einwirkungsdauer eintreten zu lassen.

Als Sulfurirungsmittel dient englische Schwefelsäure mit oder ohne Beimischung von rauchender Säure.

Alle Spritblau lösen sich zunächst in fein vertheiltem Zustande mit Leichtigkeit in einem Ueberschuss von Schwefelsäure zu einer braunrothen bis braungelben Flüssigkeit. Je langsamer das Eintragen des Blaumehls geschieht und je sorgfältiger gerührt wird, desto glatter vollzieht sich die Auflösung. Andernfalls bilden sich Knötchen und die Temperatur steigt leicht über die gestattete Grenze.

Die Auflösung des Blaus wird am besten in einem Thontopfe oder in einem verbleiten eisernen Kessel, der im Wasserbade sitzt, vorgenommen. Die Grösse des Gefässes ist so bemessen, dass ein Uebersteigen der Massen beim Mischen nicht stattfinden kann. Die dabei entbundene Salzsäure wird von einem gut ziehenden Schornstein abgesaugt. Das Einrühren geschieht zunächst für alle Spritblau in der 5—6fachen Menge englischer Schwefelsäure. Eventuell hat man hierbei abzukühlen, so dass die Temperatur, wie bei Verarbeitung feiner Blau, nicht über 35°, bei gröberen über 45° steige. Ist die Lösung beendet, so gibt man die 4—5fache Menge Schwefelsäure oder ein Gemisch von gleichen Theilen gewöhnlicher und rauchender Säure nach und überlässt das Ganze einer allmählichen Einwirkung bei gemässigter Temperatur.

Da nun nicht alle Spritblau, wie schon angedeutet, mit derselben Leichtigkeit sulfurirt werden können und einige derselben, namentlich die rothen Marken, „härter" sind, so nimmt man deren Ueberführung besser durch gradweise Steigerung der Temperatur oder von vorneherein durch Zugabe von rauchender Säure vor, als durch sehr lang andauernde Einwirkung bei niedrigerer Temperatur.

Durch Versuche im Laboratorium z. B. mit Mengen von 5 g kann man übrigens mit genügender Sicherheit feststellen, wie weit man mit dem Erwärmen gehen darf, ohne den Uebergang in höhere Sulfosäuren zu veranlassen.

Mit zunehmender Säure verschiebt sich die Temperaturgrenze nach oben; nach unten: bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure. Sie ist aber unter allen Umständen von der relativen Härte des Spritblaus abhängig. Man kann im Allgemeinen festhalten, dass:

feines Basenblau bei einer Temperatur von 30—35°,
feines Fuchsinblau bei 30—40°, sehr selten bei 40—45° und
andere Spritblau bei 50° sich immer in der gewünschten Weise umsetzen, wenn man auf 10 Th. gewöhnliche Schwefelsäure 1 Th. Blaumehl verwendet hat.

Die Zugabe von rauchender Schwefelsäure zur Blau-Schwefelsäuremischung, obwohl nicht absolut nothwendig, befördert — wie schon erwähnt — den Sulfurirungsprozess ungemein und schliesst die Nichtumsetzung eines Theils des Blaus aus. Von vorneherein schon in die Auflösungsschwefelsäure rauchende Säure zu mischen, zieht stets die Bildung von Polysulfosäuren nach sich. Erweist es sich, dass letztere entstanden sind, so ist es meist besser, den zu weit getriebenen Satz, unter Zugabe von neuem Blau, direkt in „Wasserblau" überzuführen. In einer Probe zeigt sich die

Ueberschreitung der Monosulfurirung sofort, wenn durch Wasserzusatz erzeugter Niederschlag, nach dem Filtriren, beim Wegwaschen der Schwefelsäure sich zu lösen beginnt.

Mit Hülfe folgenden Verfahrens kann übrigens — wie C. E.[1]) erwähnt — auch ein Ungeübter den Fortschritt und den Endpunkt des Prozesses constatiren.

Man bereitet sich Ammoniaklösungen von 8%, 5%, 2½%, 2%, 1%, ½% Gehalt.

Bei der Feststellung des Endpunktes der Reaktion lässt man einen Tropfen der Schwefelsäurelösung, wie er von einem dünnen Glasstabe abläuft, in ein Reagensrohr fallen, bringt dazu gerade so viel Wasser, um das Blau auszufällen, verreibt den Niederschlag, gibt etwa 5 cc der 8%-Ammoniaklösung dazu und erwärmt zum Kochen. Die meisten Blau werden schon kurz nach dem Einrühren eine fast vollkommene Lösung zeigen. In der nächsten Viertel- oder Halbstunde wird die Lösung in 8% Ammoniak eine vollkommene, in 5% Ammoniak beginnen u. s. f. Wenn die Lösung in 2½% Ammoniak eine vollkommene ist, so ist der Endpunkt der Reaktion nahe; er ist erreicht, wenn sie in 2% Ammoniak gelingt, schon überschritten, wenn dies in 1% geschieht, wie man sich leicht durch Prüfung auf das Verhalten gegen Wasser überzeugen kann.

Nach der Beobachtung des Endpunktes der Reaktion wird das zum Anwärmen des Sulfurirungsgefässes dienende Wasserbad entleert und nun kann man die Masse ohne Gefahr noch längere Zeit stehen lassen.

II. Die Abscheidung des Blaus.

Behufs Abscheidung und Gewinnung der Blausulfosäure giesst man die Reaktionsmasse nach und nach in die 10fache Menge Wasser. Dann filtrirt man durch wollene Tücher. Ein- bis zweimaliges Zurückgeben des Blaus in die vorher mit Wasser angefüllte Bütte genügt, um alle Schwefelsäure wegzuwaschen. Nach der letztmaligen Filtration lässt man das Wasser vollkommen abtropfen.

III. Das Löslichmachen.

Die Ueberführung der Farbstoffsäure ins Natronsalz geschieht entweder mit Natron oder mit Soda.

a) Mit Natron: Man bringt den aus ca. 8 Th. Wasser und 1 Th. Farbstoff bestehenden Filterrückstand in eine Abdampfpfanne, verrührt mit etwas mehr als der berechneten Menge Natronlauge, wärmt schwach an und nimmt den zugesetzten Ueberschuss durch Zufügen einer äquivalenten Menge Salmiak wieder weg.

Dann dampft man langsam und vorsichtig bis zur Breiconsistenz ab, schöpft den Teig auf Trockenbleche und trocknet bei etwa 50° in der Heizkammer.

b) Mit Soda: Um das Blau durch Soda in Lösung zu bringen, suspendirt man den Filterrückstand in einer Bütte in der 15—20fachen Menge kochendem Wasser und setzt dazu so viel Sodalösung, bis alles Blau in Lösung gegangen ist und ein auf ein Filtrirpapier aufgetropfter Fleck „egal" erscheint, ohne in der Mitte feste Antheile zu hinterlassen.

Für 1 Th. Spritblau benöthigt man ca. 0,2 Th. calcinirte oder 0,54 Th. krystallisirte Soda.

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. B. 230. S. 342.

Eine Lösung, die beim Verarbeiten von 10 k Spritblau auf 200 l Volum kommt, zu verdampfen, ist nicht räthlich, weil das Alkaliblau durch längeres Kochen leidet.

Man umgeht das Verdampfen, indem man den Farbstoff durch Vermischen der Blaulösung mit einer gesättigten Kochsalzlösung ausfällt. Da das Alkaliblau in einer 13%-Kochsalzlösung fast unlöslich ist, so bedarf man zur Entfarbstoffung der erwähnten 200 l 26 k Kochsalz oder dasselbe Volum einer gesättigten Salzlösung. Beim Aussalzen scheidet sich das Blau als compacte, pressbare, blauschwarze Masse ab, von welcher die überstehende Lösung nach mässigem Abkühlen abgezogen werden kann. Nach dem Filtriren und Pressen bringt man das Blau auf emaillirte Bleche und lässt bei mässiger Temperatur im Trockenschranke so lange stehen, bis es beginnt bröcklich zu zerfallen; alsdann zieht man es mehrere Male mit kaltem Wasser ohne Umrühren aus und entfernt auf diese Weise das eingemengte Kochsalz. Dann filtrirt man wieder, lässt abtropfen und trocknet das Blau bei 50° im Heizraume.

Haben die Alkaliblau die wünschenswerthe Trockne erreicht, so bilden sie meist bläulich schwarze Stückchen, die gelegentlich Efflorescenzen zeigen und (besonders die mit Kochsalz gefällten) zu einem lichtblauen Mehl zerfallen. Nach dem Pulverisiren in einer Kugelmühle ist das Alkaliblaumehl um so lichter, je grüner das Blau färbt und je alkalireicher die Verbindung ist.

Die Ausbeute an löslichem Blau, bezogen auf das verwendete Spritblau, beträgt für Alkaliblau etwa 125—130%. Zwei Blauansätze gaben beispielsweise folgende Ausbeuten:

Spritblau k	Schwefelsäure von 66° B. k	Soda von 90° k	Alkaliblau k
20	200	4	27,0
19	190	4	27,0

Dem Grade der Bläue entsprechend, werden die Alkaliblausorten herkömmlich mit einer höheren oder niederen Anzahl von „R“ oder „B“ bezeichnet. Die willkürlich aufgestellte Staffel beginnt meist mit 6 B, geht bis B, ist aber oft bis R und 2 R durchgeführt und gibt so die Tönung der zwischen Rothblau und Grünblau liegenden Nuancen an. Dargestellt werden die verschiedenen Marken durch Mischung von höchstens aus 4 Spritblau gewonnenen Fabrikaten.

Triphenylrosanilin-Disulfosäure.

(Wasserblau.)

Ein wesentlicher Bestandtheil des „Wasserblaus“ ist die Triphenylrosanilindisulfosäure. Daneben enthält es je nach der Darstellungsart in geringerer oder überwiegender Menge die Trisulfosäure beigemischt. Beide Säuren entstehen, wenn man eine Auflösung von Spritblau in englischer Schwefelsäure auf 80—100° erwärmt.

Geschichtliches.

Das hauptsächlich aus Triphenylrosanilin-Di- und -Tri-Sulfosäure bestehende Präparat scheint Ende der 60er Jahre regelmässig fabricirt worden zu sein, erst dann, nachdem die fabrikatorische Bereitung guter Spritblau aus sogen. Blauöl möglich

geworden war und das erfolgreiche Studium der Blausulfurirung die günstigsten Bedingungen endgiltig festgestellt hatte, unter denen das Präparat erhalten werden kann.

Girard und de Laire[1]) und A. Wurtz[2]) haben Angaben über die Fabrikation des Wasserblaus gemacht, die in der Hauptsache übereinstimmen und über das Aufklärung geben, was auch heute noch in wenig veränderter Weise im Wasserblaubetriebe ausgeführt wird. Nach Girard und de Laire bereitet man das Blau wie folgt: 1 k Triphenylrosanilin wird als feines Mehl in ca. 5,4 Th. Schwefelsäure von 66° unter Umrühren eingetragen und das Ganze auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis ein der Mischung entnommenes Müsterchen beim Vermischen mit Wasser ein blaues Präcipitat hervorbringt, welches nach dem Wegwaschen aller Schwefelsäure sowohl in reinem Wasser wie in wässerigem Ammoniak oder Natron löslich ist. Sobald das Blau genügend sulfurirt ist, giesst man die Masse in 300 l Wasser, lässt 24 St. stehen, filtrirt, wäscht und presst. Die auf dem Wasserbade mit Natron genau neutralisirte Masse wird auf emaillirten Trockenplatten in der Heizkammer entwässert. Nach Wurtz löst man die Sulfosäure nicht in Natron, sondern in Ammoniak. Eingehend hat C. E.[3]) die Fabrikation geschildert. Die folgenden Ausführungen sind grösstentheils dieser Beschreibung entnommen.

Die Fabrikation.

Sulfurirung des Blaus, Gewinnung der Sulfosäure, Löslichmachen derselben und Fertigstellung des Salzes sind die Hauptmomente der Wasserblaufabrikation.

I. Die Sulfurirung.

Die Darstellung der Di- und Trisulfosäure gelingt leichter als die der Monosulfosäure. Zudem erfordert sie auch weniger Schwefelsäure und rauchende Säure nur dann, wenn das Spritblau Phenylrosaniline mit freien Amidogruppen enthält: wenn es sehr „hart" ist.

Der Löslichkeitspunkt, den man beim Sulfuriren des Spritblaus zu Wasserblau unbedingt erreichen muss, ist angezeigt, wenn das Blau in neutralem Wasser löslich geworden ist. Dies beweist dann die Abwesenheit der jedenfalls durchgangsweise gebildeten Monosulfosäure des Triphenylrosanilins. Von den oben angegebenen Ammoniaklösungen wird dieser Punkt durch völlige Löslichkeit in 0,5% angezeigt. Meist geht man aber, sei es vermöge längerer Einwirkung oder vermöge gesteigerter Temperatur, weiter, bis zur völligen Löslichkeit in stark saurem Wasser, wie es entsteht, wenn man 2—3 Tropfen der Schwefelsäurelösung mit etwa 15 cc Wasser vermischt. Im ersteren Falle herrscht dann die Disulfosäure vor, im zweiten die Trisulfosäure. Von concentrirter Schwefelsäure von 66° genügen in fast allen Fällen 4, zuweilen auch 3 Th. auf 1 Th. Spritblau. Man rührt ebenso behutsam wie bei Alkaliblau das Alkoholblau in die Schwefelsäure ein und vermeidet dadurch Knötchenbildung. Nach geschehener Lösung steigert man die Temperatur rasch auf 60° und geht dann langsam bis 100 resp. 110° vor. Von Zeit zu Zeit prüft man das Fortschreiten der Löslichkeit. Schweflige Säure entsteht nur durch Ueberhitzung. Ihre Bildung muss daher vermieden werden.

---

[1]) Traité des dérivés de la Houille 1873.

[2]) Progrès de l'industrie des matières colorantes. 1876. S. 72.

[3]) Dingl. polyt. Journ. B. 230. S. 346.

Ein Spritblau, welches schon bei der Vorprobe SO_2 entwickelt, wird besser durch ein Gemisch von gewöhnlicher mit rauchender Schwefelsäure zur gewünschten Löslichkeit gebracht. Selbstverständlich darf man zur warmen, schlechten Fortschritt zeigenden Mischung nicht direkt rauchende Säure zusetzen, sondern man mischt dieselbe nach dem Einrühren des Blaus zu.

Man rührt für gewöhnlich 1 Th. Blau in 3 Th. 66°ige Schwefelsäure ein, gibt 1—3 Th. rauchende Säure zu und erhitzt auf 60—70°. Diese Temperatur genügt in der Regel.

Für 10 k gutes Spritblau, bei einem Satze von 1 : 4, darf als mittlere genügende Temperatur die zwischen 90—100° gelten, als mittlere nothwendige Einwirkungsdauer 3—4 St., als Dauer der gesammten Behandlung ein Arbeitstag.

II. Das Ausfällen des Farbstoffs.

Aus der sauren Lösung scheidet man den Farbstoff, wenn derselbe zum grössten Theil aus Disulfosäure besteht, mit viel Wasser aus, ähnlich wie beim Alkaliblau mitgetheilt wurde. Man bringt zu dem Zwecke die Blaulösung in die 6—8fache Menge Wasser, filtrirt durch Wollfilter, presst und wiederholt die Operation.

Bei der Entsäuerung solcher Produkte, in denen Trisulfosäure vorherrscht und auch Tetrasulfosäure vorhanden ist, schüttet man die Schwefelsäurelösung nur in die 3—4fache Menge Wasser.

Aus den so hervorgebrachten Fällungen gewinnt man den Farbstoff durch Abfiltriren und Pressen.

III. Das Löslichmachen und Fertigstellen.

Um die Farbstoffsäure ins Ammonsalz überzuführen und von den letzten Antheilen beigemengter Schwefelsäure zu befreien, schlämmt man die Presskuchen zunächst in wenig Wasser auf. Dann löst man in der 40—50fachen Menge kochendem Wasser. Behufs Abtrennung der Schwefelsäure versetzt man mit der nöthigen Menge Kalkmilch. Das Filtrat setzt man mit Ammonkarbonat um, filtrirt wieder und dampft die klare Lösung unter Zusatz von Ammoniak in grossen Pfannen ab. Auf diese Weise dargestellt, bekommt man das Wasserblau in porös erscheinenden Massen, die bei längerem Stehen an trockenem Orte von selbst zu einem kleinkörnigen Pulver zerfallen.

Die Ausbeuten an löslichem Blau, bezogen auf das verwendete Spritblau, betragen etwa 130—140 %. Der Begehr nach verschiedenen Nuancen ist nicht gross. Man bedarf eines reinen grünblauen und eines oder zweier rothblauer Präparate. Intensität und Gleichmässigkeit des Fabrikates sind Haupterforderniss.

Triphenylrosanilin-Tetrasulfosäure.

(Nicholsons Blau.)

Die Triphenylrosanilintetrasulfosäure ist der Hauptbestandtheil eines wasserlöslichen Blaupräparates, welches früher unter dem Namen „Nicholson blue“ in den Handel kam. Das Blau entsteht durch längere Einwirkung von gewöhnlicher oder rauchender Schwefelsäure auf Spritblau bei höherer Temperatur, z. B. bei 140—150°.

Geschichtliches.

Geleitet von der Analogie, die zwischen Anilinblau und dem Indigo besteht, hat Edward Ch. Nicholson im Jahre 1862 die Darstellung eines wasserlöslichen Anilinblaus versucht. Dieser verdiente Techniker war der Erste, welcher die Beobachtung machte, dass das Anilinblau, mit englischer Schwefelsäure behandelt, eine Veränderung erleidet, die wesentlich darin besteht, dass die schwefelsaure Lösung desselben, in Wasser gegossen, einen blauen Farbstoff ausfallen lässt, der nun wasserlöslich ist und wie wir heute wissen, eine Sulfosäure des Blaus darstellt. Der Entdecker dieses wichtigen Verhaltens beschreibt in einem im Juni 1862 genommenen grossbritannischen Patente [1]) das Verfahren wie folgt:

Es soll 1 Th. gereinigtes Blau mit 8—10 Th. 66 °iger Schwefelsäure während 1½ St. auf 150 ° C. erwärmt und dann allmählich viel Wasser zugesetzt werden. Und dazu bemerkt er, dass es gerathen sei, nur kleinere Quantitäten Blau in Arbeit zu nehmen, wodurch leichter eine zu hoch steigende Temperatur vermieden werden könne.

In seinem französischen Patente [2]) schreibt N. nur 4 Th. Schwefelsäure von 66 ° und Erwärmen auf 150 ° vor.

Bald darauf erhielt auch W. A. Gilbee [3]) ein ähnliches Produkt beim Auflösen von 1 Th. Blau in 6—8 Th. Schwefelsäure und Erwärmen auf 130—140 °.

Max Vogel [4]) hat eine Reihe von Versuchen vorgenommen, um festzustellen, welches die günstigsten Verhältnisse der Säuremenge, des Temperaturgrades und der Erhitzungsdauer seien, um die grösstmöglichste Menge des Blau in lösliches Produkt umzuwandeln. Er fand, dass eine Vermehrung der Säure und eine Verminderung der Temperatur um etwa 20 ° tiefer als die von Nicholson angegebene von sehr günstigem Einflusse seien. Die 8—10fache Menge Schwefelsäure — wie Gilbee vorschlug — gab sehr gute Resultate, die Erwärmung mochte nun 1½ oder 10—15 St. auf 130 °, höchstens 140 ° erhalten werden. Noch besser wirkte rauchende Schwefelsäure in 8fachem Gewichte des Blaus und Erwärmen auf 130 ° während 6 St.

Mittheilungen über die Fabrikation des „Nicholsonblau“ hat zuerst Jacobsen [5]) im Jahre 1865 gemacht. Bei dieser Gelegenheit theilte er auch die Ansicht A. W. Hofmann's über die Konstitution des Blaus mit. Bis dahin war das Wasserblau nur als physikalisch verändertes, als „modificirtes“ Anilinblau angesehen worden. Nach der Auffassung von A. W. Hofmann war es eine Sulfosäure des Triphenylrosanilins, was Naschold [6]) 1868 bestätigte.

Nach Jacobsen mischt man 1 Th. trockenes Blau mit 4—8 Th. rauchender Säure und erhitzt langsam auf 130—140 °.

Eine eingehendere Beschreibung der Darstellung des Farbstoffs gaben Hofmann, de Laire und Girard [7]). Nach diesen Chemikern digerirt man 100 k Triphenylrosanilinsulfat mit 400 k Schwefelsäure während 1½ St. bei 140—150 °.

Ende der 60er Jahre ist der Farbstoff vom Markte verschwunden. Weniger hoch sulfurirte Produkte traten an seine Stelle.

---

[1]) Vergl. P. Bolley's Handbuch der chem. Technologie. S. 315.
[2]) Franz. Pat. Nr. 54,827 v. 10. Juli 1862.
[3]) Dingl. polyt. Journ. B. 168. S. 142.
[4]) Die Entwicklung der Anilinindustrie von M. Vogel. 1866. S. 71.
[5]) Dingl. polyt. Journ. B. 180. S 77.
[6]) Dingl. polyt. Journ. B. 187. S. 357.
[7]) Rapports du Jury international de l'exposition de Paris 1867. B. 7. S. 258.

Fabrikation.

I. Die Sulfurirung.

10 k Triphenylrosanilinchlorhydrat und 40 k rauchende Schwefelsäure werden im Doppelkessel gemischt und auf 130—140° erhitzt. Sobald die Masse homogen geworden ist und sich eine kleine Probe in Wasser vollständig klar löst, ist die Reaktion beendet.

II. Die Fertigstellung.

Nach dem Erkalten der sauren Lösung giesst man dieselbe nach und nach unter Umrühren in das 30—40fache Gewicht Wasser, macht mit Kalkmilch nahezu neutral, stumpft mit Kreide ab, filtrirt und versetzt mit so viel Natron- bezw. Ammonkarbonat, als nöthig ist, um das Kalksalz ins Natron- oder Ammonsalz überzuführen. Dann verdampft man das Filtrat zur Trockene.

Triparatolyl-Rosanilin.

Es ist nicht befremdend, dass unmittelbar nach Entdeckung des Anilinblau durch Girard und de Laire alle damals bekannten Amine, namentlich aber alle diejenigen, welche bereits Gegenstand der Fabrikation waren, auf ihren Werth als Substitutionsmaterial geprüft wurden. Keines dieser Amine und auch keines der später entdeckten gab indessen bei der Einwirkung auf Rosanilin einen Farbstoff, der Brauchbarkeit und billige Herstellbarkeit in gleichem Masse vereinigt hätte wie das Anilinblau oder dessen eigenartiger Farbton oder sonstiges Verhalten eine dauernde Darstellung im Grossen wünschenswerth gemacht hätte. Immerhin ist einer dieser Farbstoffe, das Triparatolylrosanilin, im Grossen versuchsweise bereitet worden, weshalb das Wenige, was über diese Farbsubstanz an die Oeffentlichkeit gedrungen ist, hier erwähnt sein soll.

Geschichtliches.

Am 16. Mai 1862 liess sich Collin[1]) in Frankreich ein Verfahren patentiren, nach welchem aus gleichen Theilen Rosanilinsalz und krystallisirtem Toluidin durch 5—6stündiges Erwärmen auf eine Temperatur, die nicht über 180° und nicht tiefer als 150° gehen darf, ein blauer Farbstoff erhalten wird, den man nur durch Kochen mit 8—10fach verdünnter Salzsäure von nicht angegriffenem Ausgangsmaterial zu befreien habe, um ihn in vollster Reinheit zu erhalten.

Zwei Jahre später bekam A. W. Hofmann[2]) die Farbsubstanz beim Erhitzen von 1 Th. Rosanilinacetat mit 2 Th. Paratoluidin auf 130—150° als braune Masse mit metallischem Glanz. Er stellte die Eigenschaften des reinen Farbstoffs, den er als ein Tritolylrosanilin zusammengesetzt fand, fest.

Fabrikation.

Die Darstellung des Tritolylrosanilins im Grossen geschieht durch Erhitzen von Rosanilin mit reinem Paratoluidin in Gegenwart von Essig- oder Benzoesäure, ganz

---

[1]) Franz. Pat. v. 16. Mai 1862.
[2]) Ann. Chem. Pharm. B. 132. S. 289.

ähnlich wie die Herstellung von feinem Basenblau. Der Tolylirprozess verläuft aber nicht so glatt wie die Phenylirung. Es wird daher eine etwas schwierig durchführbare Reinigung des Rohproduktes nöthig.

Triparatolyl-Rosanilinsulfosäuren.

Sulfosäuren des Tritolylrosanilins hat man zwar im Grossen dargestellt, doch in verhältnissmässig kleinen Mengen. Man bereitet sie wie die entsprechenden Sulfosäuren des Triphenylrosanilins.

Triamidoditolylphenylkarbinole.

Die Triamidoditolylphenylkarbinole haben nur noch geschichtliches Interesse.

Triamidoditolylphenylkarbinol.

(Toluolroth, Rosotoluidine.)

Am 5. Juli 1859 nahm der lyoner Fabrikant Emile Franc[1]) ein Patent auf die Bereitung eines rothen Farbpräparates, das er beim Kochen von Toluidin mit wasserfreien Metallchloriden, z. B. mit Zinn-, Quecksilber-, Kupfer- oder Eisenchlorid, erhielt. Das folgende Jahr löste Franc noch ein Zusatzpatent.[2]) Nach dieser Urkunde können zur Erzeugung des Roths alle diejenigen Dehydrirmittel dienen, welche bis dahin für die Herstellung des Fuchsins in Vorschlag gebracht worden waren. An die Fabrikation des neuen Roths konnte indessen damals im Ernste nicht gedacht werden, da zur Zeit das Ausgangsmaterial ein äusserst seltenes Präparat war und eine Methode zur Fabrikation von Toluidin noch fehlte. Erst nachdem Th. Coupier die technische Abtrennung des Toluols aus Benzin gelungen war, wurde auch die fabrikatorische Bereitung von Nitrotoluol und Toluidin möglich. Da in Frankreich die lyoner Aktiengesellschaft La Fuchsine das Recht der Fabrikation von Fuchsin aus Anilinöl kraft eines Patentes für sich allein in Anspruch nahm und jeden Versuch, das Roth zu fabriciren, ahndete, so versuchte Coupier das Monopol der genannten Gesellschaft durch Erzeugung von „Toluolroth", aus dem von ihm erstmals auf technischem Wege dargestellten Toluidin[3]), zu brechen. Dieser hochverdiente französische Techniker stellte das Roth, das er „Rosotoluidine" nannte, zunächst durch Schmelzen von arsensaurem Toluidin dar. Bald darauf gelang ihm jedoch die Auffindung einer ganz neuen Arbeitsweise, die er in Frankreich patentiren liess und welche den Namen des Entdeckers trägt. Nach diesem neuen Verfahren[4]) wird das „Rosotoluidin" durch Erhitzen von 67 Th. Toluidin, 95 Th. Nitrotoluol, 65 Th. Salzsäure und 7 Th. Eisenchlorür bei 196^0 erzeugt und aus der Schmelze nach den

---

[1]) Franz. Pat. Nr. 41,458 v. 5. Juli 1859.

[2]) Franz. Zusatzpat. v. 3. Juli 1860.

[3]) Nach Rosenstiehl hatte das Coupier'sche Fabrikat folgende Zusammensetzung: 36% o-Toluidin, 62% Paratoluidin und 2% Anilin; vergl.: Compt. rend. B. 67. S. 398.

[4]) J. B. 1866. S. 901; Bull. soc. chim. Paris. B. 6. S. 500; Bull. soc. industr. Mulhouse. B. 36. S. 259.

im Fuchsinbetriebe üblichen Methoden isolirt. Trotz dieser wichtigen Neuerungen in der Rothbereitung wurde Coupier in einen Prozess[1]) mit der La Fuchsine, der Inhaberin des Franc'schen Patentes, verwickelt, der jedoch zu Gunsten des Angeklagten entschieden wurde und mit der Annullirung des Patentes vom 5. Juli 1859 endigte. Um die neue Methode lebensfähig zu machen, hat der Erfinder ausserordentliche Anstrengungen gemacht, leider war der Erfolg dieser Bestrebungen nicht so, wie von vorneherein erwartet werden konnte. Erst als das preisgekrönte Verfahren in den eigentlichen Fuchsinbetrieb übertragen wurde, gelang es deutschen Technikern, den Coupier'schen Prozess rentabel zu gestalten.

1878 haben A. Herran und A. Chaudé[2]) das Toluolroth durch Verschmelzen von 2 Th. technischem Toluidin, 1,5 Th. Aluminium-Zinkchlorid und 1,5 Th. Nitrotoluol bei 180° hervorzubringen gesucht.

In neuerer Zeit, nach Klarstellung der Konstitution des Rosanilins durch E. und O. Fischer, hat man auch das Rosotoluidin auf synthetischem Wege erhalten und durch Oxydation einer Leukobase:

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_3<^{CH_3}_{NH_2} \\ -C_6H_3<^{CH_3}_{NH_2} \\ -H \end{cases} + O = C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_3<^{CH_3}_{NH_2} \\ -C_6H_3<^{CH_3}_{NH_2} \\ -OH \end{cases}$$

welche durch Reduktion des p-Nitro-Diamidophenylditotylmethans bereitet wird, dargestellt. Die paranitrirte Leukobase kann man nach O. Fischer[3]) durch Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd mit Orthotuluidin:

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NO_2 \\ =O \\ -H \end{cases} + 2H\cdot C_6H_3<^{CH_3}_{NH_2} = H_2O + C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NO_2 \\ -C_6H_3<^{CH_3}_{NH_2} \\ -C_6H_3<^{CH_3}_{NH_2} \\ -H \end{cases}$$

oder nach Vorschrift der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[4]) aus p-Nitrobenzylidentoluid und Orthotoluidinsalz erhalten:

$$C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NO_2 \\ =N\cdot C_7H_7 \\ -H \end{cases} + C_6H_4<^{CH_3}_{NH_2} = C\begin{cases} -C_6H_4\cdot NO_2 \\ -C_6H_3<^{CH_3}_{NH_2} \\ -C_6H_3<^{CH_3}_{NH_2} \\ -H \end{cases}$$

Diese letztgenannten Methoden der Rosotoluidingewinnung können das technische Interesse nicht erregen. Immerhin ist es nicht ausgeschlossen, dass wenn die billige Beschaffung des p-Nitrobenzaldehyd gelingt, auch dieses blaustichige Fuchsinhomologe für bestimmte Zwecke fabricirt werden wird.

---

[1]) Wagn. J. B. 1868. S. 665; Monit. scientif. 1868. S. 958.
[2]) Deutsch. Pat. Nr. 7991 v. 23. Dez. 1878.
[3]) Deutsch. Pat. Nr. 16,766 v. 31. Dez. 1880.
[4]) Deutsch. Pat. Nr. 23,784 v. 5. Jan. 1883.

Derivate des Triamido-Phenylditolylkarbinols.

Von den Rosotoluidinabkömmlingen ist keines andauernd im Grossen dargestellt worden. Einige derselben, wie das „Rosotoluidingrün" und das „Rosotoluidinblau", sind jedoch versuchsweise bereitet worden.

Thioäthyliden-Rosotoluidin.

(Rosotoluidingrün.)

1867 theilte A. Schlumberger[1]) ein Verfahren zur Darstellung eines Aldehydgrün aus Rosotoluidin mit, welches demjenigen von Eusèbe nachgebildet ist. Nach der Vorschrift bekommt man das Grün wie folgt:

1 Th. Rosotoluidin wird in 1,5 Th. Schwefelsäure von 66° B. gelöst. Dann versetzt man die Mischung mit 4 Th. Aldehyd und kocht das Ganze so lange, bis die rothe Farbe in ein schönes reines Blau übergegangen ist, worauf man die Mischung in eine Lösung von 2 Th. unterschwefligsaurem Natron in 100 Th. heissem Wasser eingiesst und die grüne Farbe sich entwickeln lässt.

Triphenyl-Triamido-Phenylditolylkarbinol.

(Rosotoluidinblau.)

Dieser blaue Farbstoff kann nach Schumberger[2]) wie nachsteht dargestellt werden:

Ein Gemisch von 10 Th. Rosotoluidin, 40 Th. Anilin und 2,5 Th. Natriumacetat oder -benzoat wird bis zur vollständigen Entwicklung des Blau auf 180 bis 200° erhitzt.

Dann reinigt man die Schmelze nach der im Anilinblaubetriebe üblichen Manier.

Höhere Homologe.

Den höheren Homologen des Triamidotriphenylkarbinols hat die Technik kein Interesse abgewinnen können. Dies hängt mit dem hohen Darstellungspreise, dann auch mit dem tinktoriellen Minderwerthe, der bei den höheren Fuchsinen mit dem Grade der Methylirung zunimmt, zusammen.

Man kennt zwei Methoden, welche den Erhalt dieser rothen Farben gestatten. Nach der einen kann man dieselben durch Dehydrirung passender Alkaloidgemische, nach der anderen durch Oxydation von Leukobasen erzeugen. Diese Leukobasen gewinnt man aus paranitrirten Diamidotriphenylmethanhomologen durch Reduktion. Letztere entstehen nach der Redaktion eines Patentes der Aktiengesellschaft Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[3]) aus den Salzen der Homologen des Anilins beim Erwärmen mit p-Nitrobenzylidenanilid-Homologen.

---

[1]) Monit. scientif. 1867. S. 344; Wagn. J. B. 1867. S. 591.

[2]) Monit. scientif. 1867. S. 344, Wagn. J. B. 1867. S. 591.

[3]) Deutsch. Pat. Nr. 23,784 v. 5. Jan. 1883.

Diamido-Naphtyldiphenylkarbinole.

Das Diamido-Naphtyldiphenylkarbinol selbst ist bis dahin nicht dargestellt worden. Dagegen wurden einige Abkömmlinge desselben von Ewer und Pick beschrieben.

Diamido-Naphtyldiphenylkarbinol.

Dieser dem Diamidotriphenylkarbinol analoge Farbstoff dürfte ähnlich jenem: aus Amidobenzophenon, Phosphorchlorid und Alphanaphtylamin entstehen.

Derivate des Diamido-Naphtyldiphenylkarbinols.

α-Oxy-Tetramethyldiamido-Naphtyldiphenylkarbinol.

Dasselbe kann nach einem Patente von Ewer und Pick[1]) wie nachsteht präparirt werden:

20 k Tetramethyldiamidobenzophenon, 7 k Alphanaphtol und 10 k Chlorzink werden zusammengeschmolzen. In die Schmelze leitet man 7,5 k Chlorkohlenoxyd ein und erwärmt 4 St. auf 100—110°. Dann reinigt man den Farbstoff durch Umlösen in Wasser bezw. verdünnter Säure.

β-Oxy-Tetramethyldiamido-Naphtyldiphenylkarbinol.

Dieses blaufärbende Karbinol gewinnt man nach Ewer und Pick[1]) wie folgt:

Zu 20 k Tetramethyldiamidobenzophenon, 7 k Betanaphtol und 10 k Chlorzink gibt man 11,5 k Phosphoroxychlorid und erwärmt 12 St. lang auf 100—110°.

Dann laugt man die erkaltete Masse mit Wasser und Ammoniak aus, löst in verdünnter Salzsäure und fällt die Farbe mit Kochsalz.

β-Oxy-Tetramethyldiamido-Naphtyldiphenylkarbinol-Sulfosäure.

Diese Sulfosäure bekommt man nach dem Patente von Ewer und Pick[1]), wenn man 20 k β-Oxy-Tetramethyldiamido-Naphtyldiphenylkarbinol in 50 k Schwefelsäure von 66° B. löst und so lange erwärmt, bis eine Probe beim Vermischen mit alkalischem Wasser nicht mehr gefällt wird.

Triamido-Naphtyldiphenylkarbinole.

Unter den Triamido-Naphtyldiphenylkarbinolen sind namentlich das Tetramethyl-Phenyl-Triamido-Alphanaphtyldiphenylkarbinol und das Tetramethyl-Tolyl-Triamido-Alphanaphtyldiphenylkarbinol von bedeutendem tinktoriellem Werthe. Beide

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 31,321 v. 21. Aug. 1884.

Substanzen sind wasserlöslich und färben tannirte Baumwolle ähnlich dem Methylenblau. Der zuerst genannte Farbstoff heisst „Victoriablau B“, den zuletzt erwähnten kennt der Handel unter dem Namen „Nachtblau“.

Triamido-Naphtyldiphenylkarbinol.

Dieser dem Pararosanilin analog constituirte Farbstoff:

$$C \begin{cases} - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ - C_{10}H_6 \cdot NH_2 \\ - OH \end{cases}$$

kann durch Oxydation einer Leukobase erzeugt werden, die durch Reduktion des p-Nitrodiamidoalphanaphtyldiphenylmethans entsteht. Die Nitrobase ist nach einem Patente der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[1]) aus p-Nitrobenzylidenanilid und Alphanaphtylaminchlorhydrat erhaltbar.

Derivate des Triamido-Naphtyldiphenylkarbinols.

Tetramethyl-Triamido-Alphanaphtyldiphenylkarbinol.

So muss ein blauer Farbstoff benannt werden, welchen man nach den Patenten der Badischen Anilin- und Sodafabrik[2]) entweder aus Tetramethyldiamidobenzhydrol durch Kondensation mit Alphanaphtylamin und nachfolgender Oxydation der Leukobase erhält oder aber den man auch durch Einwirkung von Alphanaphtylamin auf ein Gemenge von Tetramethyldiamidobenzophenon und Phosphorchlorid direkt bekommen kann.

Benzhydrolverfahren: 2 k α-Naphtylamin werden in 50 l Alkohol heiss gelöst und 1,6 k Salzsäure von 1,18 spez. Gew. zugesetzt. Darauf wird eine heisse Mischung von 4 k Tetramethyldiamidobenzhydrol und 20 l Alkohol eingetragen. Die Kondensation beendigt sich in der Siedehitze: nach einigen Stunden; oder nach 24stündigem Stehen: bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Abscheidung der entstandenen Leukobase setzt man einen Ueberschuss von Alkali hinzu, destillirt den Alkohol grossentheils ab und fällt den Destillationsrückstand vollends mit Wasser. Die abgeschiedene Base lässt sich durch Umlösen aus Benzol reinigen.

Durch Chloranil wird die Leukobase ins Karbinol übergeführt.

Ketonverfahren. In einem flachen für Heizung und Kühlung eingerichteten emaillirten Rührkessel werden 10 k Tetramethyldiamidobenzophenon mit 9 k α-Naphtylamin gemischt und 7 k Phosphorchlorid zugesetzt. Unter beständigem Rühren lässt man die freiwillig eintretende Reaktion sich grösstentheils beendigen, bis die halbflüssige Schmelze Neigung zum Erstarren zeigt. Dann erwärmt man allmählich und hält die Temperatur schliesslich auf 110° während ca. 1/4 St. Das nach dem Erkalten feste, metallglänzende Produkt wird zerkleinert, zunächst mit kaltem Wasser gewaschen und dann in etwa 1000 l siedendem Wasser gelöst. Die durch Abschäumen und Absitzenlassen geklärte Lösung wird filtrirt und unter Zusatz von 1 l Salzsäure mit Kochsalz gefällt. Der Farbstoff kann durch Umlösen in Wasser vollends ge-

---

[1]) Deutsch. Pat. Nr. 23,784 v. 5. Jan. 1883.
[2]) Deutsch. Pat. Nr. 27,032 v. 23. Okt. 1883 u. Nr. 27,789 v. 18. Dez. 1883.

reinigt werden. Das Präparat färbt im schwach angesäuerten Bade ein reines, lebhaftes Blau, dessen Nuance auch bei künstlichem Lichte in das Röthliche spielt.

Tetramethyl-Phenyl-Triamido-Alphanaphtyldiphenylkarbinol.

(Victoriablau B.)

Der unter dem Namen „Viktoriablau B" im Handel vorkommende Farbstoff ist von A. Kern[1]) entdeckt worden.

Nach der Patentschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik[2]) erhält man das Blau durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzophenon mit Phenylalphanaphtylamin durch Phosphorchlorid.

In welcher Weise man im Grossen verfährt, ist nicht bekannt gegeben. Nicht unwahrscheinlich ist, dass im Betriebe an Stelle des Phosphorchlorids die Chloride des Zinks, Eisens oder Antimons angewendet werden und die Farbe in ähnlich vereinfachter Operation wie das „Krystallviolett" fabricirt wird.

Verfahren. In einem flachen, für Heizung und Kühlung eingerichteten emaillirten Rührkessel werden 10 k Tetramethyldiamidobenzophenon mit 9 k Phenyl-Alphanaphtylamin gemischt und 7 k Phosphoroxychlorid zugesetzt. Unter beständigem Rühren lässt man die freiwillig eintretende Reaktion sich grösstentheils beendigen, bis die halbflüssige Schmelze Neigung zum Erstarren zeigt.

Dann erwärmt man allmählich und erhält die Temperatur schliesslich auf 110° während ¼ St. Das nach dem Erstarren feste, metallglänzende Produkt wird zerkleinert, zunächst mit kaltem Wasser gewaschen und dann in etwa 1000 l siedendem Wasser gelöst. Die durch Abschäumen und Absitzenlassen geklärte Lösung wird filtrirt und unter Zusatz von 1 l Salzsäure mit Kochsalz gefällt. Der Farbstoff kann durch Umlösen in Wasser vollends gereinigt werden. Das Fabrikat kommt in broncеglänzenden Körnern zum Verkauf. Es löst sich in heissem Wasser mit blauvioletter Farbe und färbt Seide und Wolle in saurem Bade. Baumwolle wird sowohl direkt im essigsauren Bade als auch nach vorherigem Beizen (mit Tannin und Brechweinstein, Alaun oder Thonerde) angefärbt.

Tetramethyl-Paratolyl-Triamido-Alphanaphtyldiphenylkarbinol.

(Nachtblau.)

Das „Nachtblau" wurde von Caro und Kern im Jahre 1883 entdeckt und aus Tetramethyldiamidobenzophenon und p-Tolyl-Alphanaphtylamin dargestellt.

Das Fabrikat bildet ein bronceglänzendes Pulver.

Pentamethyl-Phenyl-Triamido-Alphanaphtyldiphenylkarbinol.

Diese Substanz dürfte mit dem Pentamethyl-Alphanaphtyl-Triamidotriphenylkarbinol das „Viktoriablau 4 R" zusammensetzen.

Hexamethyl-Triamido-Alphanaphtyldiphenylkarbinol.

Der nach der Manier von Caro und Kern darstellbare Farbstoff kann nach den Patenten der Badischen Anilin- und Sodafabrik[3]) aus Tetra-

---

[1]) Am. Pat. Nr. 297,414.
[2]) Deutsch. Pat. Nr. 27,032 v. 23. Okt. 1883.
[3]) Deutsch. Pat. Nr. 27,032 v. 23. Okt. 1883 u. Nr. 27,789 v. 18. Dez. 1883.

methyldiamidobenzhydrol oder aus Tetramethyldiamidobenzophenon wie folgt bereitet werden:

Benzhydrolverfahren. 10 k Tetramethyldiamidobenzhydrol, 6 k Salzsäure von 1,18 spez. Gew. und 50 l Wasser werden unter Zusatz von 10 k Dimethylalphanaphtylamin 5—6 St. auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird die Lösung alkalisch gemacht und überschüssiges Dimethylalphanaphtylamin mit Wasserdampf abgetrieben. Aus der oxydirten Base gewinnt man das Rothblau.

Benzophenonverfahren. 10 k Tetramethyldiamidobenzophenon werden mit 25 k Dimethylalphanaphtylamin gemischt und 7,5 k Phosphoroxychlorid zugesetzt. Man überlässt die Mischung zunächst sich selbst und beendigt dann die Reaktion auf dem Wasserbade. Die tiefblaue kupferglänzende Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Natronlauge übersättigt und das überschüssige Dimethylalphanaphtylamin durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. Das aus der rückständigen Farbstoffbase dargestellte Chlorhydrat ist leicht in Wasser löslich. Das Präparat färbt röthlichblau.

Erklärung der Tafeln.

Tafel I.

Fig. 1. Kessel mit Wasserbad.
A. Gusseiserner Kessel.
B. Mantel aus Eisenblech.
C. Dampfleitung mit Sperrventil a.
D. Wasserleitung mit Ventil b.
E. Dampf- und Wasserrohr mit Ventil c.
F. Rohr zum Abfluss des Wassers.

Fig. 2. Kessel mit Dampfbad.
A. Gusseiserner Kessel.
B. Mantel aus Eisenblech.
C. Dampfleitung mit Sperrventil a.
D. Wasserleitung mit Ventil b.
E. Dampf- und Wasserrohr mit Ventil c.
F. Kondensationswasserabfuhrrohr mit Hahn e und Ventil d.
G. Kondensationstopf mit Schwimmer f, Wasserrohr h und Lufthahn i.

Fig. 3. Mischkessel.
Fig. 3a. Ansicht des Deckels von oben.
3b. Halbe Ansicht und halber Durchschnitt des Apparates.
3c. Ansicht des geöffneten Apparates von oben.
A. Kessel aus Gusseisen.
B. Mantel aus Eisenblech, als Wasser- und Dampfbad dienend.
C. Deckel aus Gusseisen mit:
Mannloch a.
Thermometerloch b.
Abdrückrohr c und
Luftrohr d.
D. Support für die Welle E.
E. Rührwelle mit Rührwerk F.
G. Feststehender Rechen.
H. Dampf- und Wasserzufuhr.
I. Dampf- und Wasserabgang.

Fig. 4. Bütte mit Schnellrührwerk.
Fig. 4a. Durchschnitt.
4b. Querschnitt.
A. Bütte in Holz.
B. Rührwelle mit den beiden Flügeln a und a_1.
C. Ring aus Eisenblech.
D. Lager für den Support c und Stopfbüchse b.

Fig. 5. Filterkasten.
Fig. 5a. Durchschnitt durch den Kasten.
5b. Ansicht von oben.
A. Kastensieb, zur Aufnahme des Filters dienend.
B. Dichter Holzkasten (zur Sammlung des Filtrates) mit Ablauf a.

Fig. 6. Druckfilter.
Fig. 6a. Halber Durchschnitt und halbe Ansicht des Filters.
6b. Ansicht von oben.
6c. Ansicht von der Seite.
A. Unterer Theil des Kastens mit Einfluss bei a.
B. Oberer Kastentheil mit Ausfluss b.
C. Deckel.
D. Siebrahmen mit Filter.
E. Schienen zum Niederdrücken des Rahmens gegen den oberen Rand von A.

Tafel II.

Fig. 7. Kochkessel.
Fig. 7a. Durchschnitt.
7b. Querschnitt.
A. Kochraum.
B. Dom.
C. Mannloch zur Eingabe der Materialien.
D. Mannloch, zur Reinigung des Kessels dienend.
E. Rührwelle mit 8 in einer Spirale angeordneten Rührflügeln.
F. Abdrückrohr.
G. Luftrohranschluss.

Fig. 8. Druckfass mit Rührwerk.
Fig. 8a. Durchschnitt.
8b. Ansicht von oben.
A. Druckfass mit Mannloch a und Stutzen b und c.
B. Rührflügel.
C. Rührwelle.
D. Support.
d Steigröhre, e Luftrohr mit Lufthahn f und g.

Fig. 9. Apparat zum Abtreiben wasserdampfflüchtiger Stoffe.
Fig. 9a. Ansicht von oben.
9b. Durchschnitt.
9c. Querschnitt.
A. Destillirblase.
B. Helm.
C. Kühlschlange.
D. Dampfschlange mit Dampfhahn a.
E. Anschluss an den direkten Dampf.
F. Anschluss an die Luftleitung.

G. Mannloch.
H. Ablasshahn.
I. Kühlbütte.

Fig. 10. Druckfass.
Fig. 10a. Halber Durchschnitt und halbe Ansicht.
10b. Ansicht von oben.
A. Druckfass aus Kesselblech mit Mannloch a, Stutzen b und c, d Steigrohr mit Ventil v, e Luftleitung mit Hahn f und g.

Fig. 11. Abdampfpfanne.
Fig. 11a. Halber Durchschnitt und halbe Ansicht.
11b. Querschnitt.
A. Abdampfpfanne aus Kupfer.
B. Heizpfanne aus Eisen.
G. Dampfventil.
H. Sicherheitsventil.

Fig. 12. Filterpresse aus Holz.
Fig. 12a. Ansicht der Presse von der Seite.
12b. Ansicht von oben.
12c. Widerlager aus Eisen.
12d. Pressplatte aus Gusseisen.
12e. Filterplatte aus Holz.
12f. Triebrad.
A. Gestell aus Gusseisen mit Mutter für die Antriebsschraube S, verbunden durch f mit A_1 B, dem Widerlager.
C. Pressplatte.
M_0-M_{24} Filterplatten aus Holz.
S. Schraube mit Triebrad H.
P. Tropftrog.
V. Vorrichtung zum Antreiben der Pressplatte C.

Tafel III.

Fig. 13. Mischtrommel.
Fig. 13a. Vordere Ansicht des Apparates.
13b. Ansicht von der Seite.
13c. Durchschnitt.
13d. Querschnitt.
A. B. Mischtrommel mit Mannloch a, Mischraum A_1 und Kühl- bezw. Wärmeraum B.
C. Rührwerk mit spiralig gestellter Messerreihe.
D. Lagerböcke.
E. Antriebwelle.
F. Schraube ohne Ende zum Heben und Senken der Trommel.

Tafel IV.

Fig. 14. Kollergang für 30—40 k Farbe.
Fig. 14a. Durchschnitt.
14b. Durchschnitt.
14c. Ansicht von oben.

Fig. 14 d. Querschnitt.
A. Läufer.
B. Antrieb.
C. Kratzer.
D. Gehäuse mit Bodenstein.
E. Lager.

Fig. 15. Kugelmühle.

Fig. 16. Rührkessel aus Gusseisen.
Fig. 16 a. Durchschnitt.
16 b. Ansicht.
16 c. Querschnitt.
16 d. Ansicht von oben.
A. Gusskessel mit Arbeitsöffnungen bei D und E, F und G.
B. Rührwelle mit Rührarmen a und b.
C. Antriebwelle.

Fig. 17. Abdampfpfanne mit Rührwerk.
Fig. 17 a. Halber Durchschnitt und halbe Ansicht.
Fig. 17 b. Ansicht von oben.
A. Abdampfpfanne aus Kupfer.
B. Heizpfanne aus Eisen.
E. Rührwelle mit den Armen C und den Schabern D.
F. Antriebwelle.
G. Dampfventil für B.
H. Sicherheitsventil.

Fig. 18. Topf aus Thon.
Fig. 18 a. Halbe Ansicht und halber Durchschnitt.
18 b. Querschnitt.

Fig. 19. Kessel aus Gusseisen.
Fig. 19 a. Halbe Ansicht und halber Durchschnitt.
19 b. Ansicht von oben.

Fig. 20. Kochapparat.
Fig. 20 a. Durchschnitt.
20 b. Ansicht von der Seite.
20 c. Ansicht von oben.
20 d. Querschnitt.
A. Kochkessel mit den Arbeitsöffnungen D und E und dem Stutzen F.
B. Rührwelle mit dem Rührwerk a . . b . . . .
C. Antriebwelle.
G. Wasserstandsrohr.

Tafel V.

Fig. 21. Destillirkessel.
Fig. 21 a. Durchschnitt.
21 b. Ansicht von vorne.
A. Liegende Blase.
B. Helm.

C. und D. Arbeitsöffnungen.
E. Stutzen für das Dampfzuleitungsrohr.

Fig. 22. Waschkessel.
Fig. 22 a. Durchschnitt.
22 b. Ansicht.
22 c. Ansicht von oben.
22 d. Querschnitt.
A. Kessel aus Gusseisen.
B. Deckel mit Stutzen C für die Gasentbindungsröhre a und mit Stutzen D für die Gaszuführungsröhre b.
E. Arbeitsöffnung.

Fig. 23. Abdampfkasten mit Dampfschlange.

Fig. 24. Rührkessel.
Fig. 24 a. Ansicht von oben.
24 b. Durchschnitt.
A. Kessel aus Eisenblech.
B. Rührwerk.
C. Antriebwelle.
D. Ausflusshahn.

Fig. 25. Schmelzkessel.
Fig. 25 a. Ansicht von oben.
25 b. Durchschnitt.
A. Kessel aus Gusseisen.
B. Deckel mit Stopfbüchse für die Welle des Rührwerks G.
C. Mannloch.
D. Stutzen zum Anschluss an eine Kühlröhre.
E. Oeffnung zum Einsetzen des Thermometers.
F. Ausflussöffnung.

Tafel VI.

Plan der Malachitgrünfabrikation.

Tafel VII.

Plan der Säuregrünfabrikation.

Tafel VIII.

Plan der Violettfabrikation.

Tafel IX und X.

Plan der Fuchsinfabrikation.

Register.

(Die Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.)

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

R.

S.

T.

V.

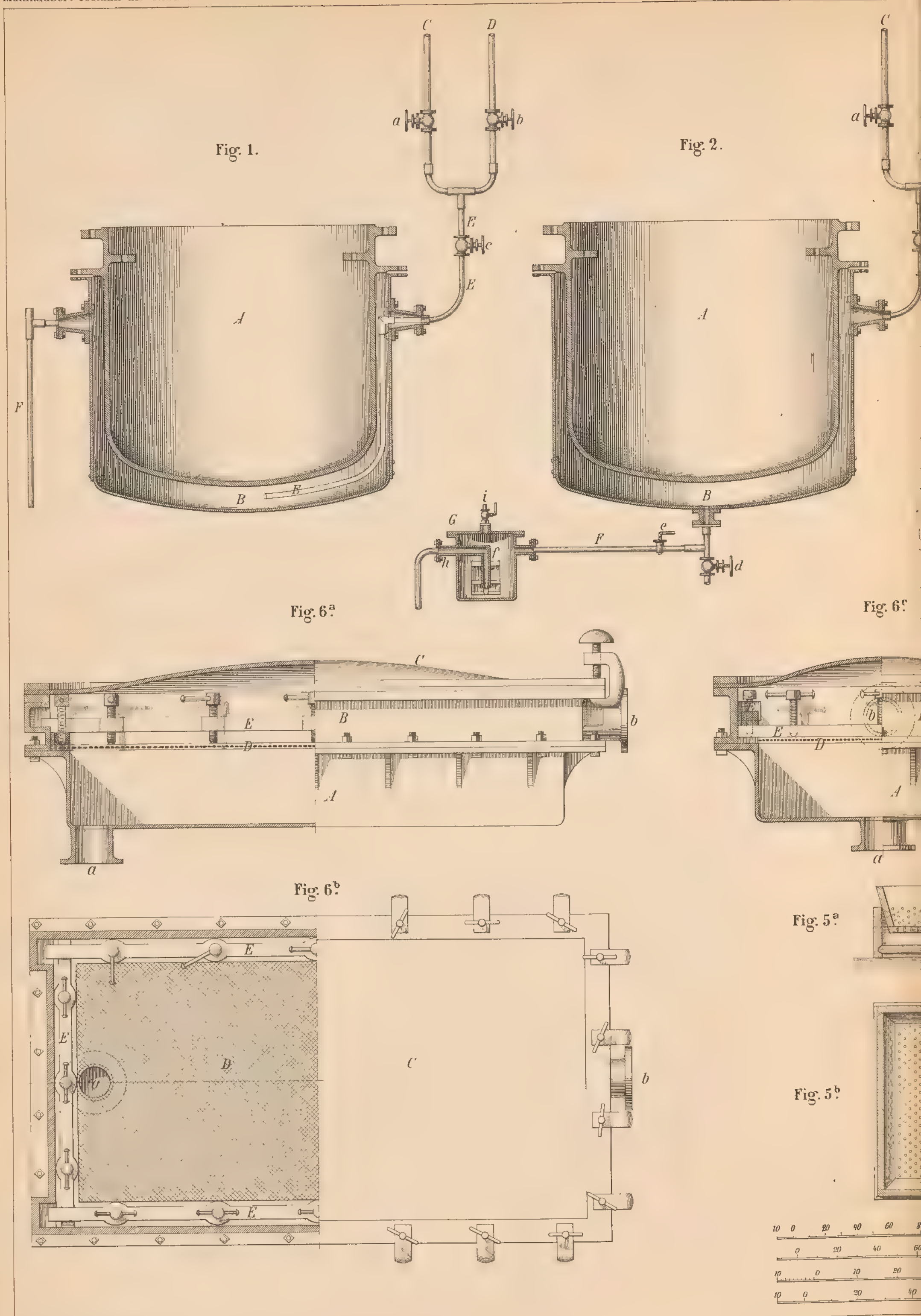
W.

Z.

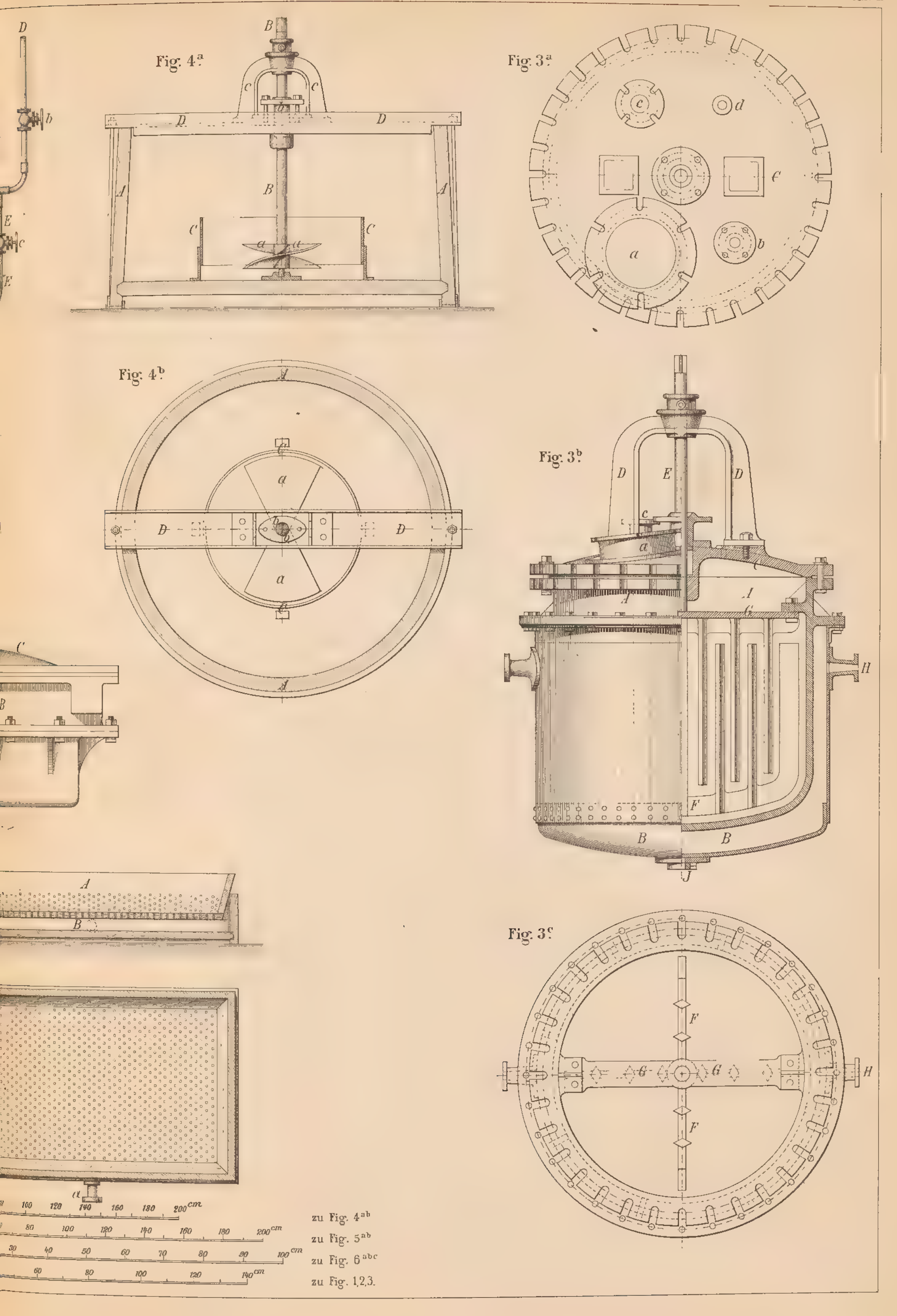
Verzeichniss

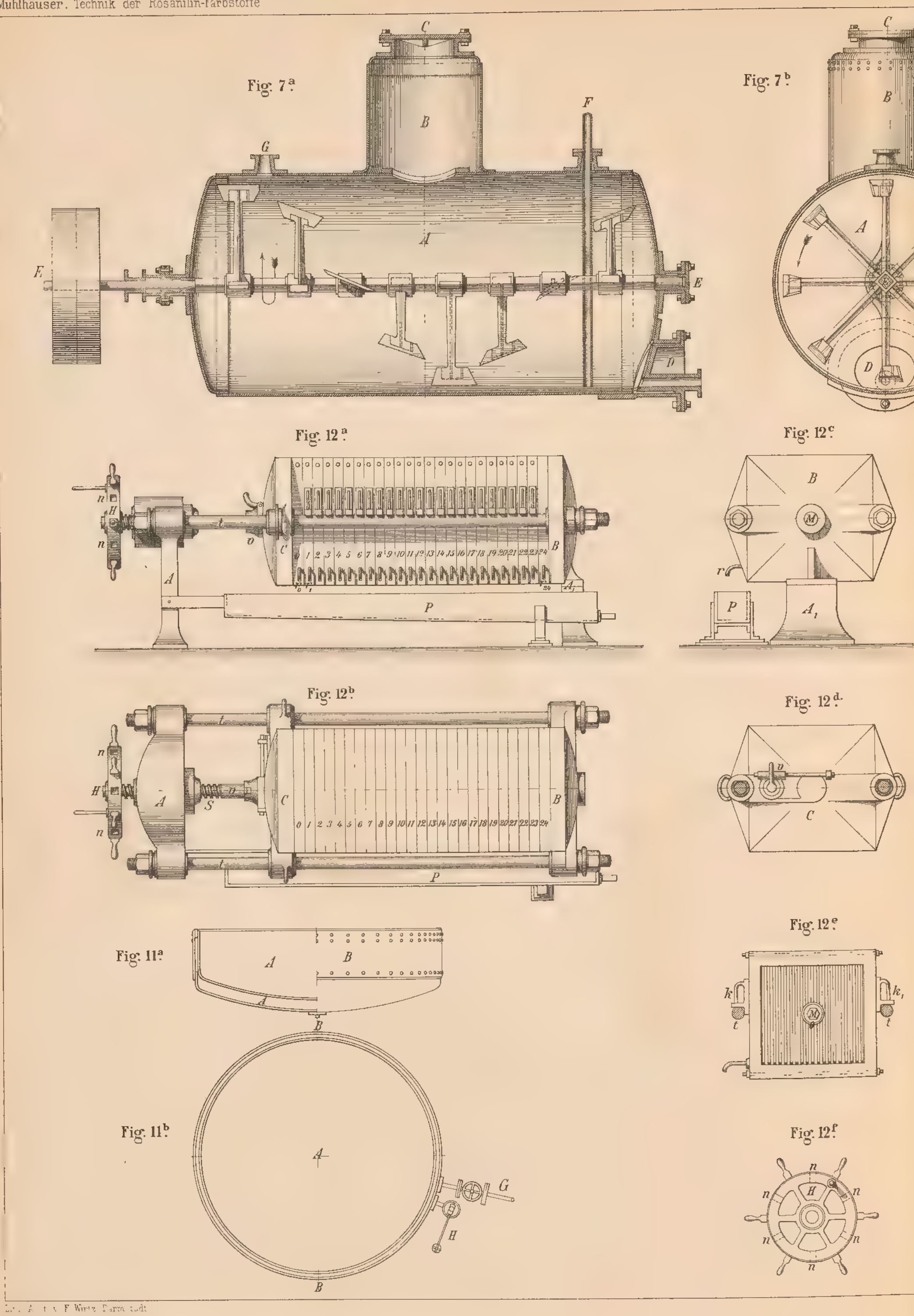
der benützten Zeitschriften mit Angabe der Abkürzungen.

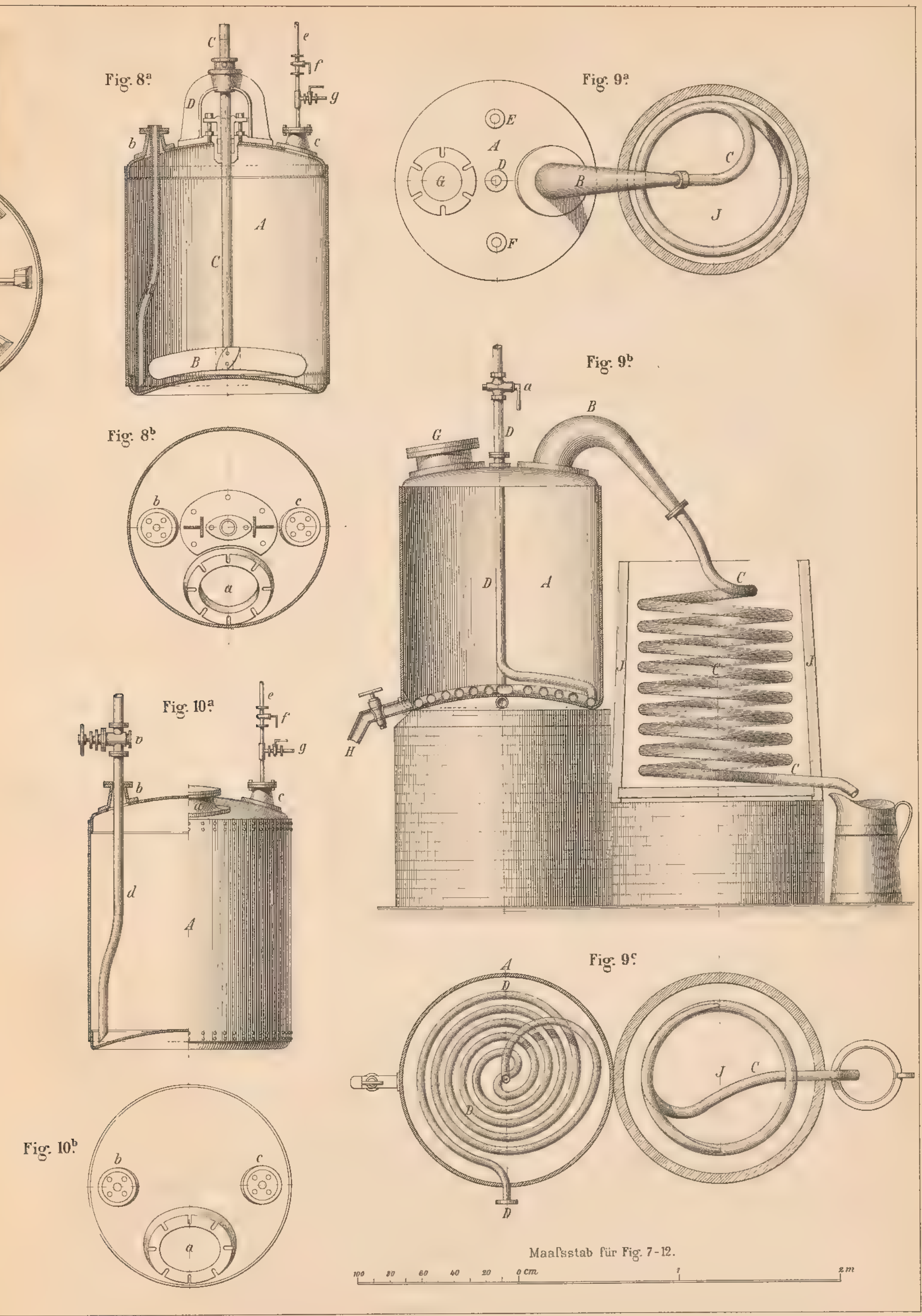
Am. Pat. = Amerikanisches Patent.
Ann. chem. Pharm. = Annalen der Chemie und Pharmacie, dann Liebig's Annalen der Chemie.
Ann. chim. phys. = Annales de Chimie et de Physique.
Arch. Pharm. = Archiv für Pharmacie.
Ber. deutsch. chem. Ges. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. österr. chem. Ges. = Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien math. natw.-Classe.
Bull. soc. chim. Paris = Bulletin de la société chimique de Paris.
Bull. soc. industr. Mulhouse = Bulletin de la société industrielle de Mulhouse.
Chemikerztg. = Chemikerzeitung von G. Krause.
Chem. Centralbl. = Chemisches Centralblatt.
Chem. News = Chemical News, edited by W. Crookes. London.
Compt. rend. = Comptes rendues de l'académie des sciences.
Deutsch. Industrieztg. = Deutsche Industriezeitung.
Deutsch. Pat. = Deutsches Reichspatent.
Dictionn. chim. p. Wurtz = Dictionnaire de chimie pure et appliquée p. Ad. Wurtz.
Dingl. polyt. Journ. = Dingler's polytechnisches Journal von Dingler; Zeman-Fischer; Hollenberg-Kast.
Engl. Pat. = Englisches Patent.
Franz. Pat. = Französisches Patent.
J. B. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.
Journ. am. chem. soc. = Journal of the american chemical society.
Jour. chem. Soc. = The Journal of the Chemical Society of London.
Journ. prkt. Chem. = Journal für praktische Chemie, herausgegeben von O. L. Erdmann u. A., dann von H. Kolbe und von Meyer.
Lond. Journ. arts = London Journal of arts.
Monit. scientif. = Le Moniteur scientifique par le Dr. Quesneville.
Musterztg. Färb. Druck. = Musterzeitung für Färberei und Druckerei.
Pogg. Ann. Phys. Chem. = Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von Gilbert, Poggendorff, Wiedemann.
Polyt. Centralbl. = Polytechnisches Centralblatt.
Polyt. Notizbl. = Polytechnisches Notizblatt.
Proceed, Roy. Soc. = Proceedings of the Royal Society of London.
Reimann Färberztg. = Reimann's Färberzeitung.
Rep. pat. invent. = Report of patent invention.
Rep. chim. appl. = Repertoire de la chimie appliquée.
Schweiz. polyt. Zeitschr. = Schweizerische polytechnische Zeitschrift.
Verhandl. Ver. Beförd. Gewerbefl. = Verhandlungen des Vereins für Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen.
Wagn. J. B. = Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie von Wagner-Fischer.
Zeitschr. angew. Chem. = Zeitschrift für angewandte Chemie.

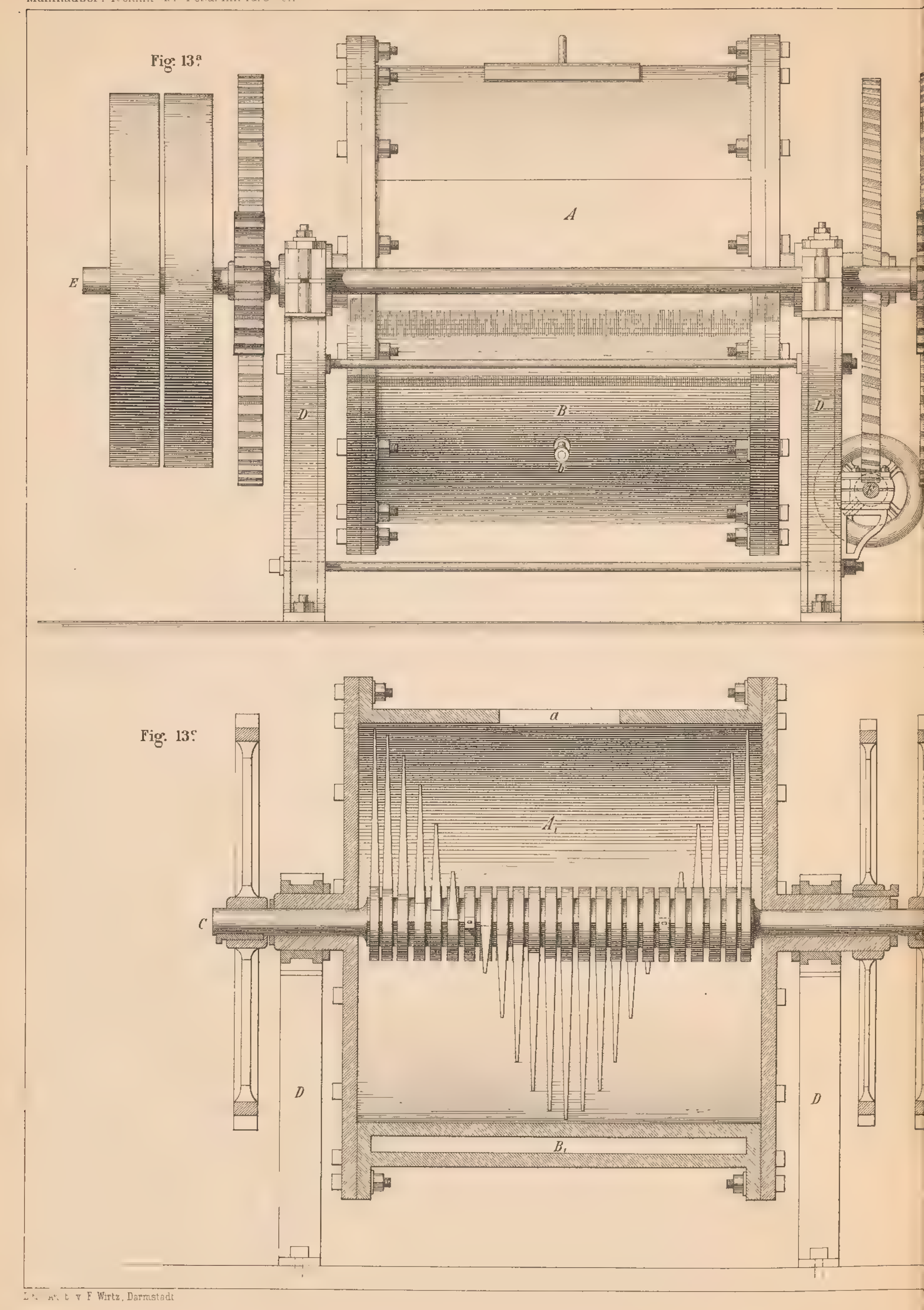


Lith. Anst. v. F. Wirtz Darmstadt.

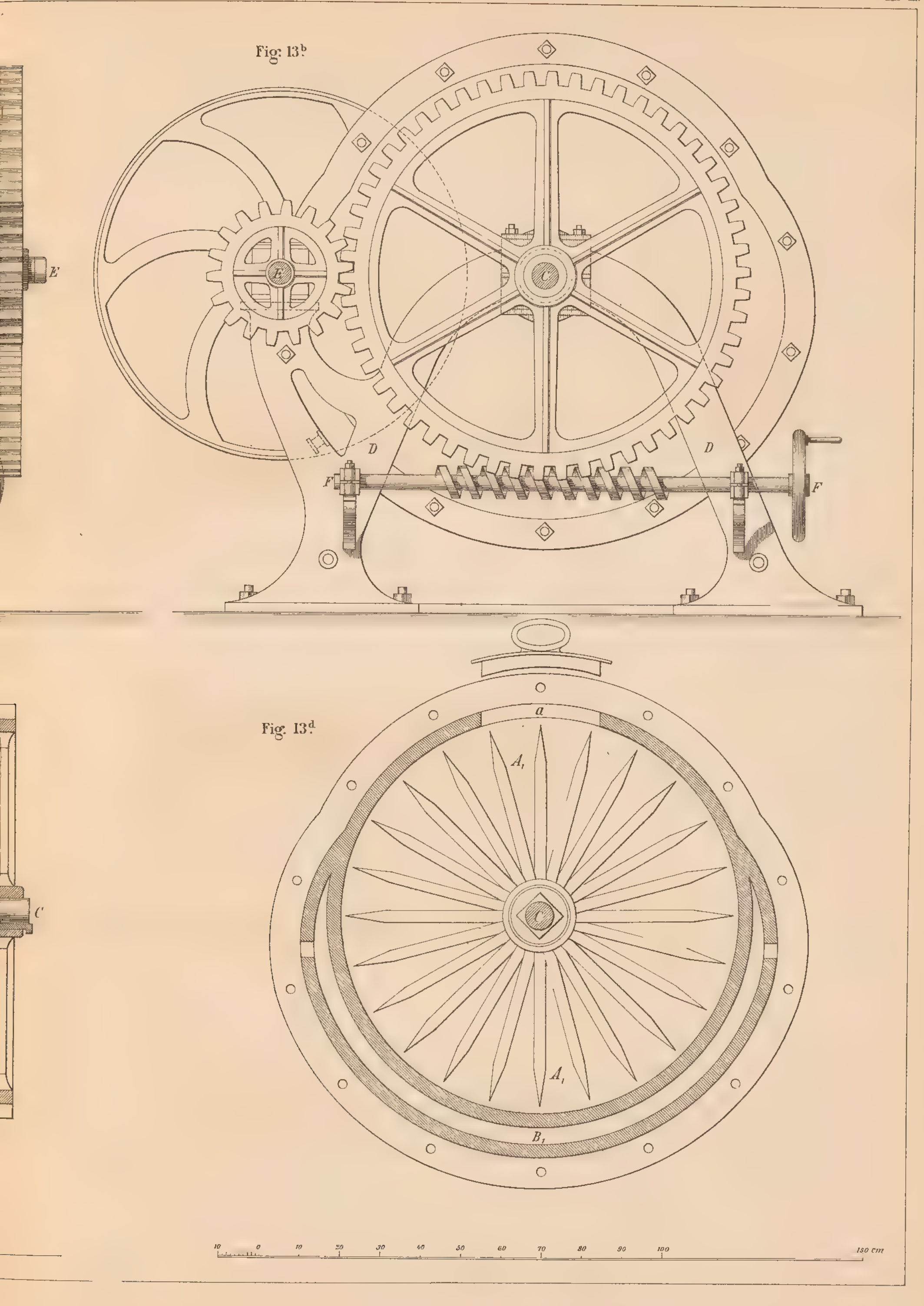

Fig. 4a
Fig. 3a
Fig. 4b
Fig. 3b
Fig. 3c
zu Fig. 4ab
zu Fig. 5ab
zu Fig. 6abc
zu Fig. 1,2,3.

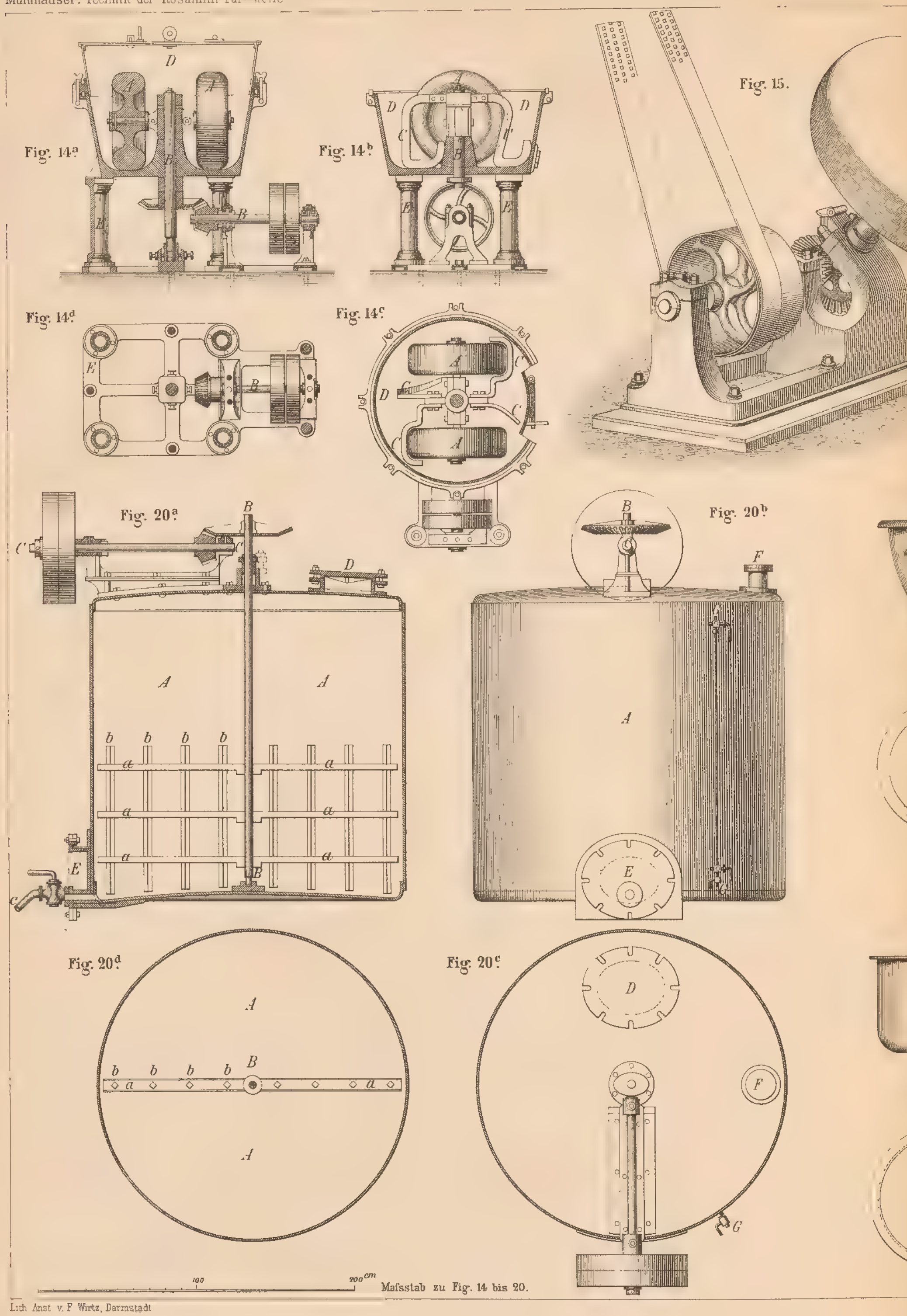

Fig. 7a.
Fig. 7b.
Fig. 12a.
Fig. 12c.
Fig. 12b.
Fig. 12d.
Fig. 12e.
Fig. 11a.
Fig. 11b.
Fig. 12f.


Fig. 8ª
Fig. 8ᵇ
Fig. 9ª
Fig. 9ᵇ
Fig. 9ᶜ
Fig. 10ª
Fig. 10ᵇ
Maafsstab für Fig. 7-12.
100 80 60 40 20 0 cm 1 2 m



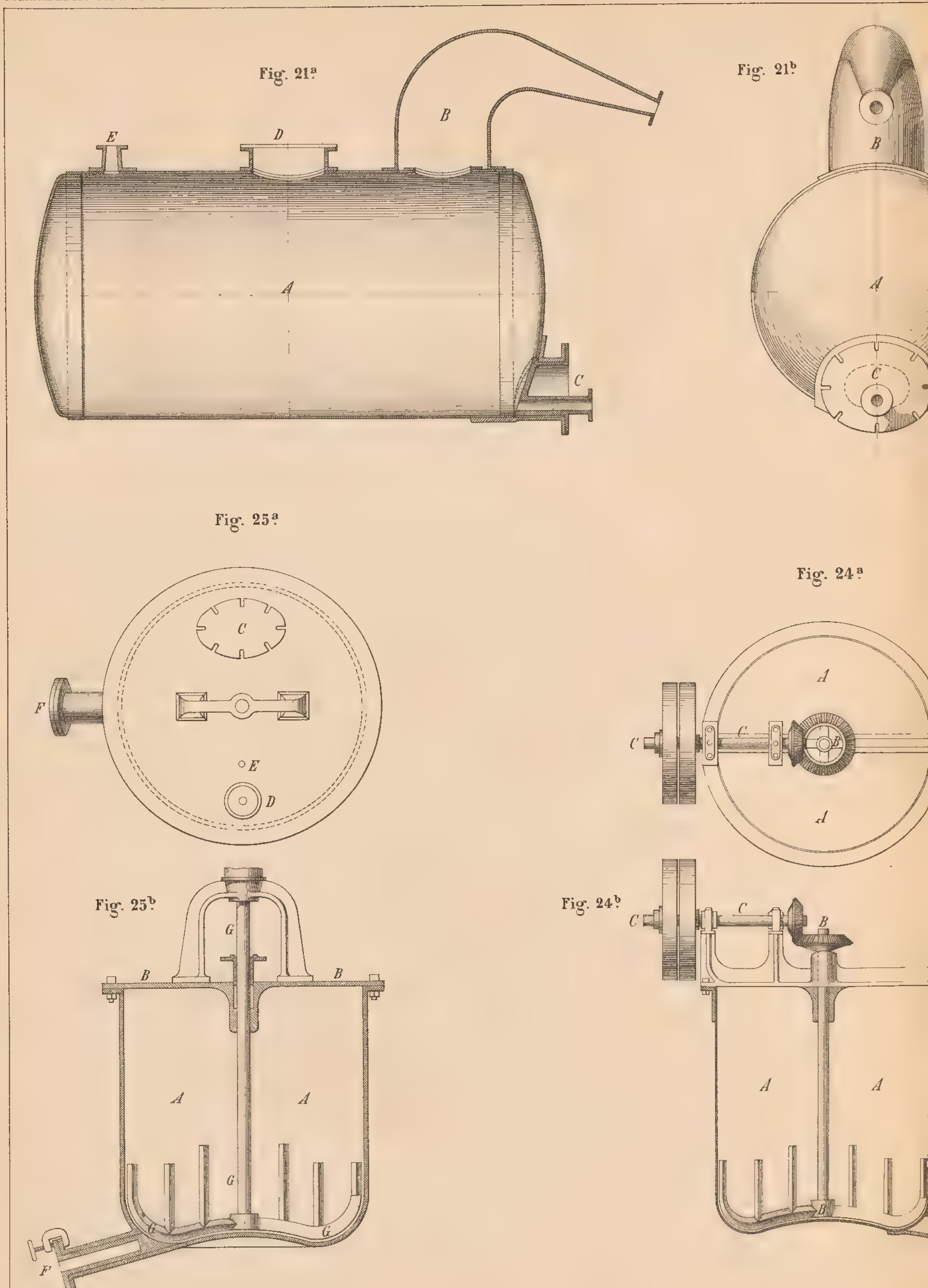
Lith. Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt


Fig: 13.b
E
E
C
D
D
F
F
Fig. 13.d
a
A_1
C
A_1
B_1
10 0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 130 cm
C

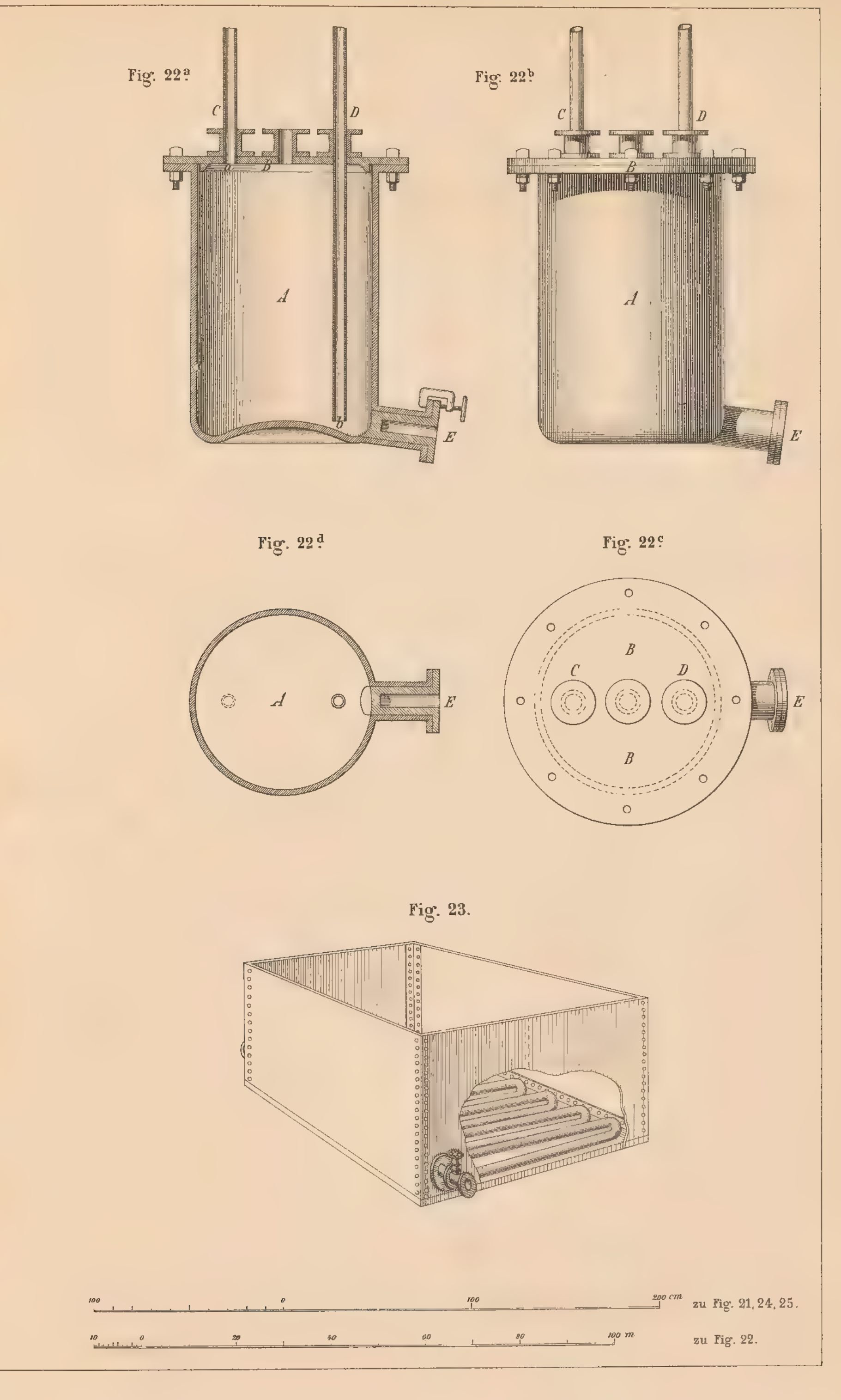


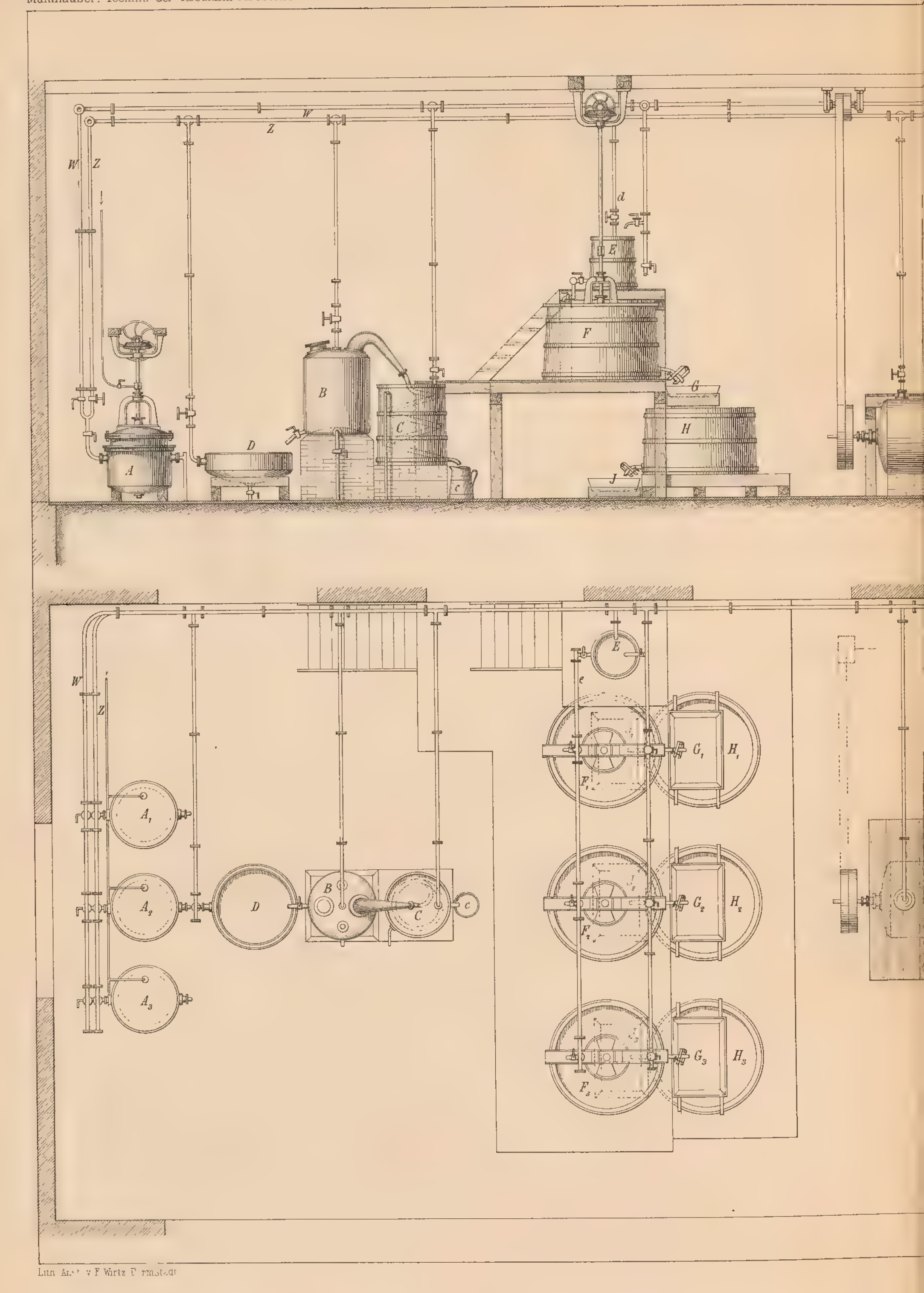
Lith. Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt

Fig. 16a
B
C
C
D
A
A
b b b
a a
a a
B
E
Fig. 16b
B
C
C
A
E
Fig. 18a
a
b
Fig. 16d
F
D
B
E
G
Fig. 16c
A
b b b
a a
A
Fig. 18b
Schnitt a
Schnitt b
Fig. 17a
F
E
C
C
D D D
A A
B
Fig. 19a
Fig. 19b
Fig. 17b
B
A
D
D
D
D
C
F
E
D
D
D
G
H
A
B

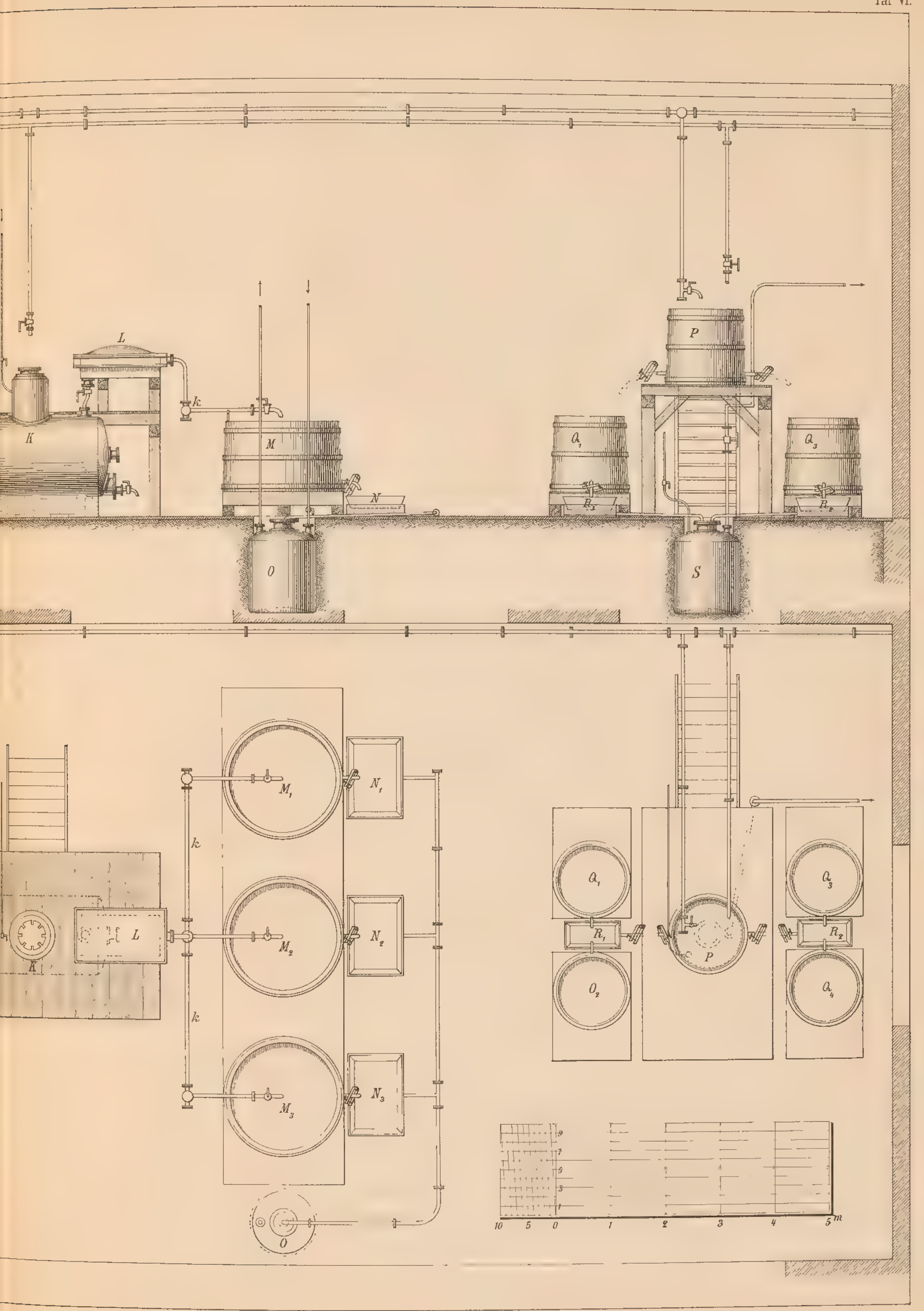


Lith. Anst. v. F. Wirtz Darmstadt


Fig. 22a
C
D
B
A
E
Fig. 22b
C
D
B
A
E
Fig. 22d
A
E
Fig. 22c
B
C
D
B
E
Fig. 23.
100
0
100
200 cm
zu Fig. 21, 24, 25.
10
0
20
40
60
80
100 m
zu Fig. 22.

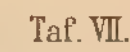


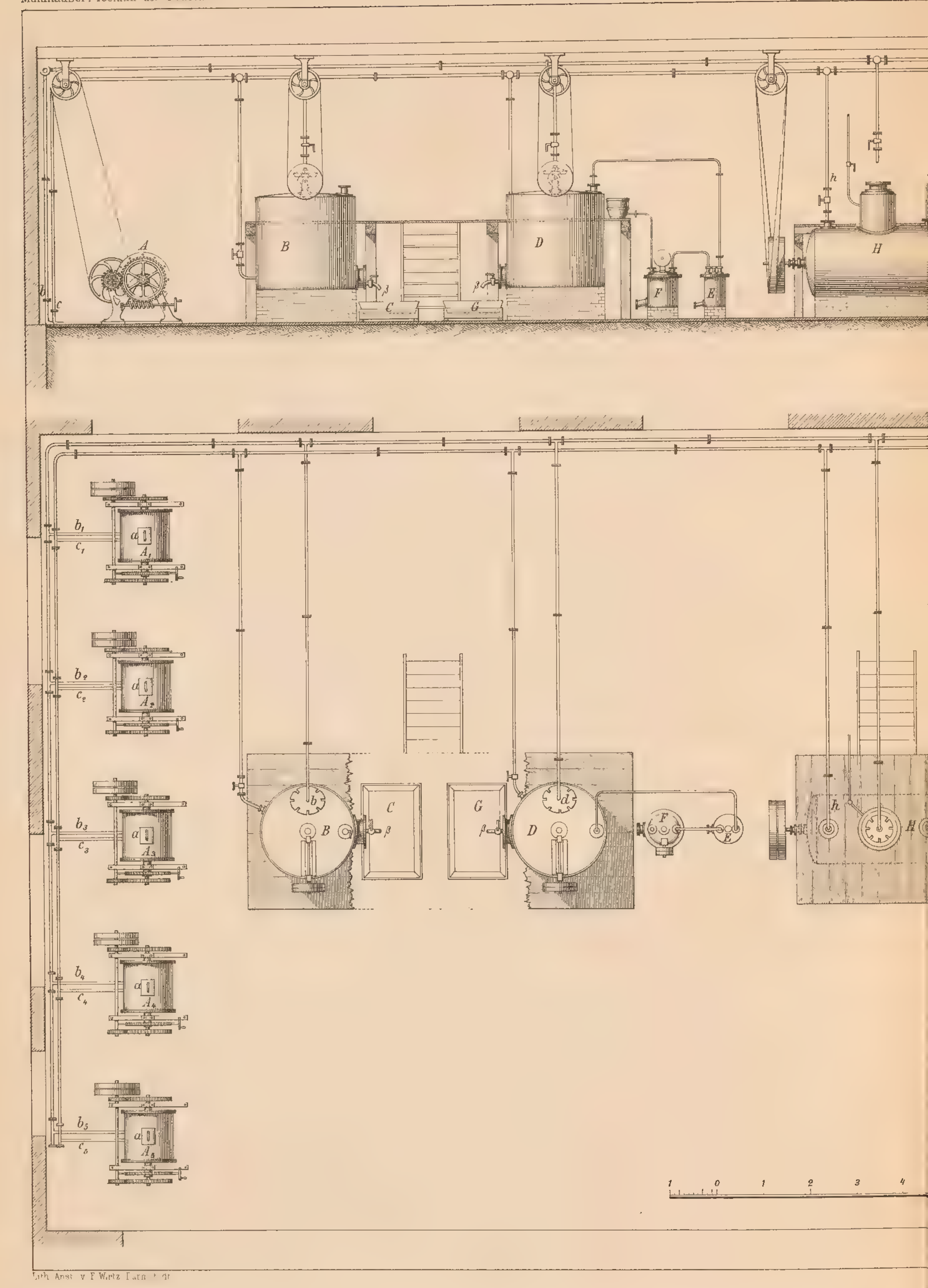
Lith. Anst. v. F. Wirtz Darmstadt


L
k
K
M
N
O
P
Q1
Q3
R1
R2
S
M1
M2
M3
N1
N2
N3
Q2
Q4
10 5 0 1 2 3 4 5m

A
D
B
C
10m
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
5
10
A1
A2
A3
A4
D
b
B
C

Lith Anst v F Wirtz Darmstadt


Taf. VII.



Lith. Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt.

J
M
K
N
P
k
L
O
K1
K2
L1
J
M
N1
N2
O
P1
P2
K3
K4
L2
5 6 7 8 9 10m

A A, B D E E, F G J

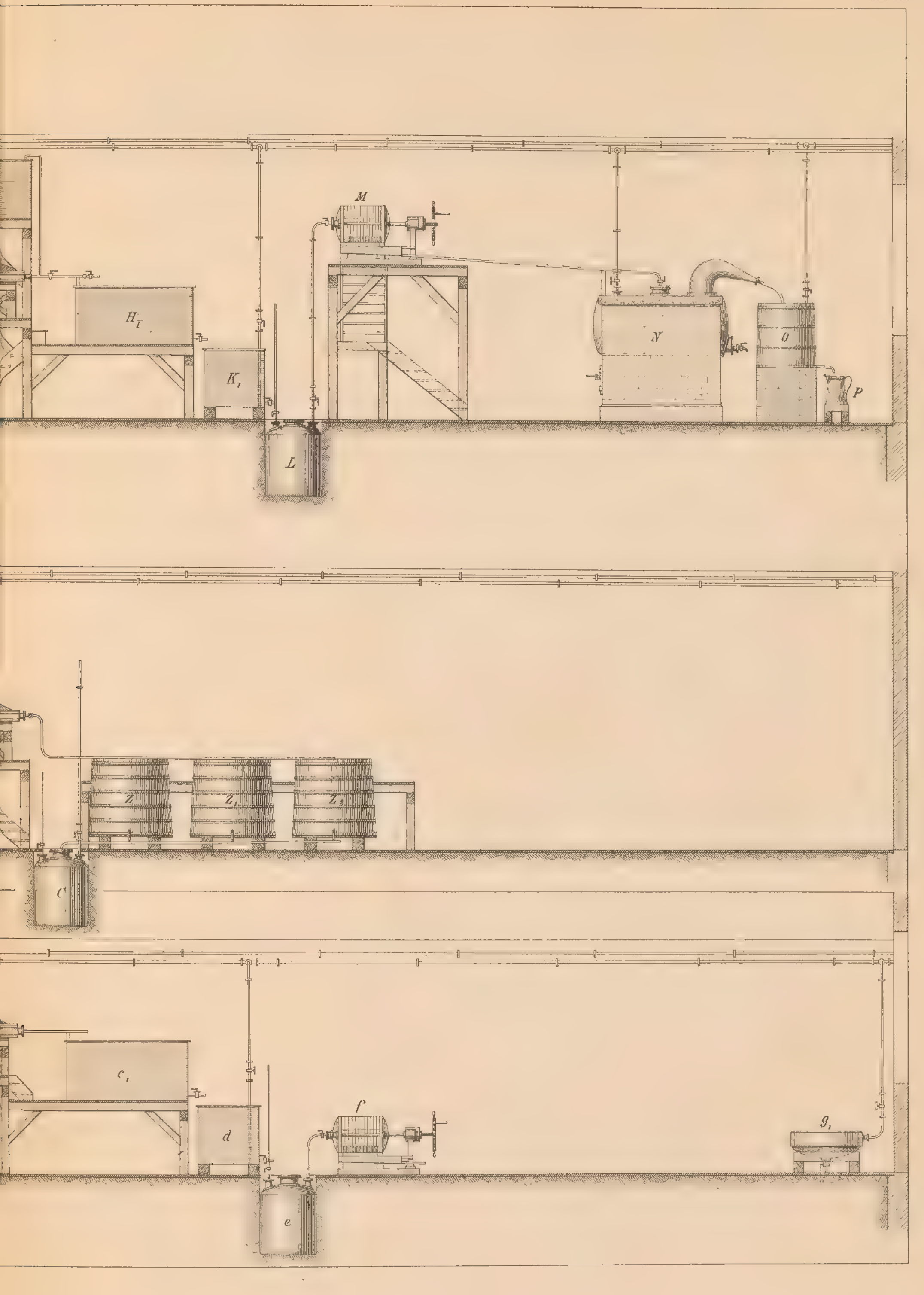
Q R S T U V W X Y

h i k l a b

1 0 1 2 3 4 5 10m

zu Tafel IX u. X.

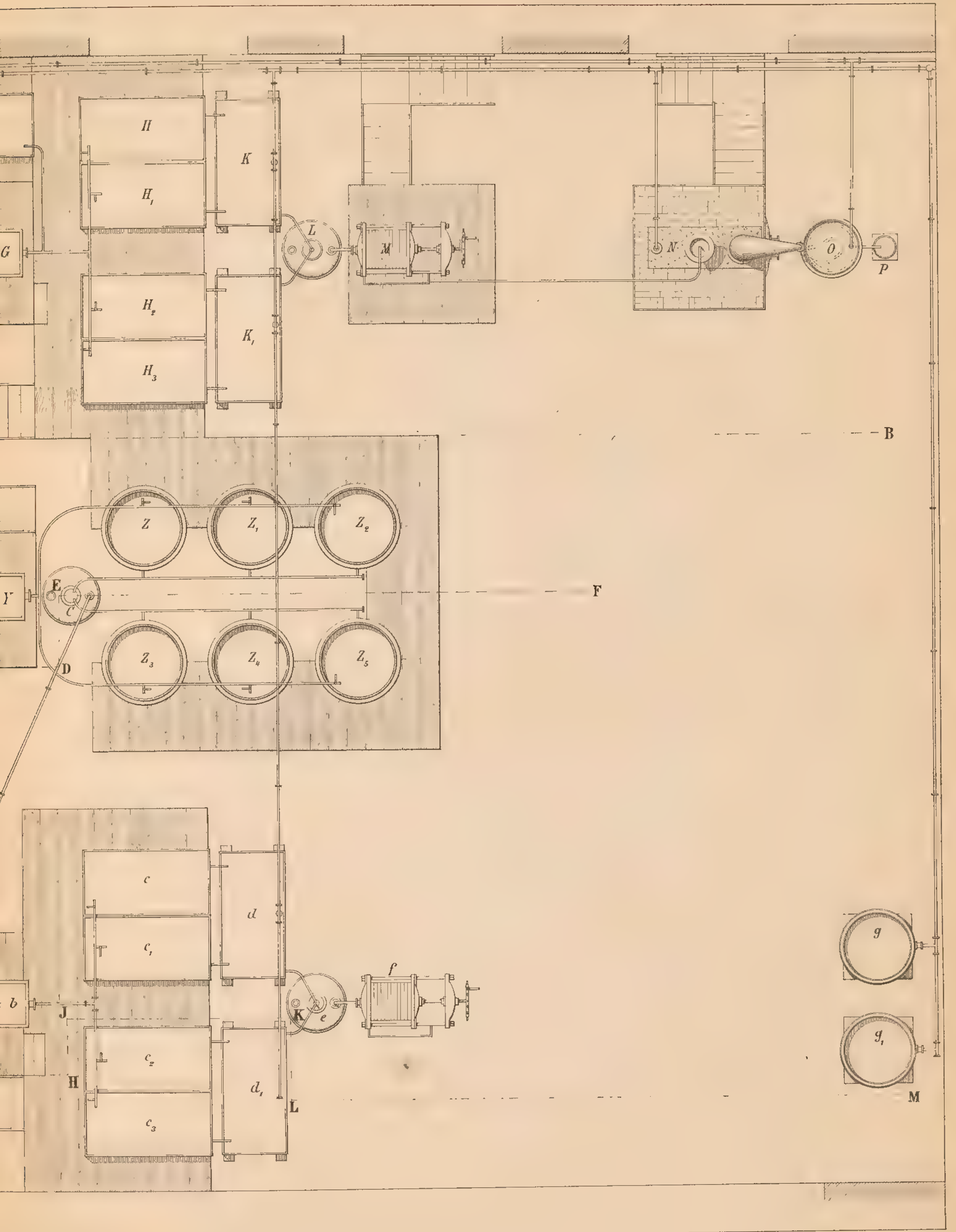
Lith. Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt


M
H_I
K_I
L
N
O
P
Z
Z_I
Z_2
C
c_I
d
e
f
g_I

A
C
G

J
A
B
A,
F
D
E
E,
a
R
S
T
V
U
W
X
h
i
k
a

Lith Anst v F Wirtz, Darmstadt


H
K
H,
G
L
M
N
O
P
H₂
K,
H₃
B
Z
Z,
Z₂
E
Y
C
F
D
Z₃
Z₄
Z₅
c
d
c,
g
f
b
J
K
e
g,
c₂
H
d,
L
M
c₃

